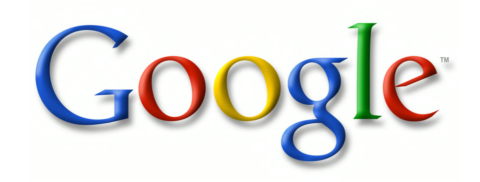
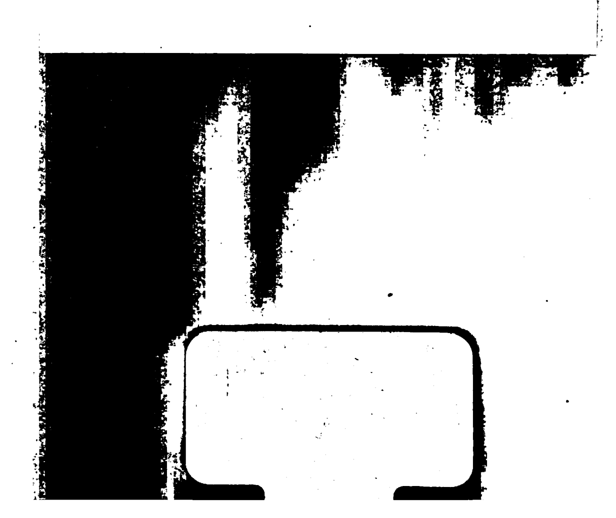




ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1862.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10,
près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SERIE. — TOME LXVI.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1862

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES AFFINITÉS.

DE LA FORMATION ET DE LA DÉCOMPOSITION DES ÉTHERS (1).

PAR MM. BERTHELOT ET L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

SECONDE PARTIE.

DE LA COMBINAISON DES ACIDES AVEC LES ALCOOLS ENVISAGÉE D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE.

1. CARACTÈRES GÉNÉRAUX.

Trois phénomènes essentiels caractérisent la combinaison d'un acide avec un alcool :

1° La combinaison s'opère d'une manière lente, progressive, avec une vitesse qui dépend des influences auxquelles le système est soumis ; elle n'est jamais immédiate, même dans les cas où un état de dissolution réciproque donne lieu à des systèmes parfaitement homogènes et qui demeurent tels jusqu'à la fin des expériences.

2° La combinaison n'est jamais complète, quelle que soit la durée du contact.

3° La proportion d'éther neutre, formée dans des conditions définies, tend vers une limite fixe.

Ces trois phénomènes s'observent également dans la dé-

(1) *Voir* la première partie, t. LXV, p. 385.

composition des éthers neutres par l'eau, c'est-à-dire dans la réaction inverse de la précédente.

Les caractères généraux qui viennent d'être signalés comme présidant à la formation et à la décomposition des éthers, résultent de l'ensemble de nos recherches : pour les mettre en évidence dès le début de notre exposition, nous nous bornerons à citer quelques observations.

1° *La combinaison s'opère d'une manière progressive.*

Le 7 janvier 1862, on a pesé :

Acide acétique............	241gr,4
Alcool...................	185gr,0

c'est-à-dire des poids équivalents ; on les a mélangés et on a placé le mélange dans une cave, dont la température s'est maintenue entre 6° et 9° pendant toute la durée de l'expérience. La proportion d'acide éthérifié (rapportée à 100 parties de l'acide primitif) a été trouvée

Au bout de 1 jour égale à.....	0,9
— 3 jours égale à.....	2,7
— 72 jours égale à......	26,0

2° *La combinaison n'est jamais complète.*

1 équivalent d'acide acétique et 1 équivalent d'alcool, étant maintenus en contact à la température ordinaire, pendant deux cent soixante-dix-sept jours, la proportion d'acide éthérifiée s'est élevée seulement aux 53,7 centièmes de l'acide primitif.

A 100°, au bout de cent cinquante heures, dans un mélange pareil, la proportion d'acide éthérifié s'élève à 65,0. A 260°, au bout de cent heures, elle s'élève à 69,8.

Nous citerons plus loin des expériences relatives à la réaction de plusieurs équivalents d'acide sur 1 équivalent d'alcool et à celle de plusieurs équivalents d'alcool sur

1 équivalent d'acide : ces expériences conduisent à la même conclusion.

3° *La proportion d'éther neutre formé tend vers une limite.*

1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide benzoïque, étant chauffés vers 200°,

Au bout de cinq heures, la proportion d'acide éthérifié, en centièmes du poids de l'acide primitif s'élevait à........................	49,0
Au bout de vingt heures, la proportion d'acide éthérifié s'élevait à........................	66,3
Au bout de vingt-huit heures, elle a encore été trouvée égale à........................	66,5

Voici maintenant des faits relatifs aux propositions réciproques :

1° *La décomposition d'un éther par l'eau s'opère d'une manière progressive.*

1 équivalent d'éther benzoïque et 6 équivalents d'eau ont été chauffés vers 200°, pendant sept heures. Au bout de ce temps, la proportion d'éther décomposée, en centièmes du poids de l'éther employé, s'élevait à............. 24,1

Le même mélange, étant chauffé vers 200°, pendant vingt heures, la proportion d'éther décomposé a été trouvée égale à.................................... 54,6

2° *La décomposition d'un éther par l'eau n'est jamais complète.*

1 équivalent d'éther benzoïque et 166 équivalents d'eau, étant chauffés vers 200°,

Au bout de deux heures, la proportion d'éther décomposé, s'élevait à..........	18,2
Au bout de six heures, elle s'élevait à....	47,0
Au bout de seize heures, à...........	88,8

Ce dernier terme n'a pas été dépassé.

3° *La proportion d'éther décomposé tend vers une limite.*

1 équivalent d'éther benzoïque et 2 équivalents d'eau, étant chauffés vers 200°, pendant vingt-quatre heures, la proportion d'éther neutre décomposé s'élevait à.... 33,3

Ce nombre ne saurait être dépassé sensiblement; car la proportion maximum d'acide qui peut demeurer libre, par suite de la réaction complète de l'alcool et de l'acide benzoïque à équivalents égaux, s'élève précisément à

$$100 - 66,5 = 33,5,$$

d'après une expérience citée précédemment.

L'identité de limite, ainsi établie par l'expérience, résulte d'ailleurs à priori de l'équivalence pondérale des deux systèmes :

1 acide + 1 alcool : $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4$;
1 éther + 2 eau : $C^8H^8O^4 + 2\,HO$.

Les caractères généraux de la formation et de la décomposition des éthers étant ainsi définis par des faits, nous allons maintenant étudier le phénomène de plus près.

Cette étude comprend deux objets essentiels :

1° La détermination des conditions qui peuvent influer sur la combinaison (ou sur la décomposition), pour la ralentir ou l'accélérer;

2° La détermination des conditions qui peuvent influer sur la limite vers laquelle tendent les phénomènes.

Nous commencerons par examiner la marche des réactions et les influences qui la modifient : sans la connaissance des faits qui y sont relatifs l'étude de la limite présenterait beaucoup d'obscurité.

2. DES CONDITIONS QUI PEUVENT INFLUER SUR LA MARCHE ET SUR LA DURÉE DES RÉACTIONS.

La durée des réactions progressives, qui se produisent par le contact des acides et des alcools, ou par celui des éthers et de l'eau, peut varier entre des limites extrêmement étendues. Nous avons fait à cet égard de très-nombreuses expériences, dont la durée a varié depuis un jour, jusqu'à plus d'une année, à la température ordinaire; depuis quelques heures, jusqu'à cinq cents heures à 100°; depuis quelques heures, jusqu'à quatre cent soixante heures consécutives, à 200°; depuis quelques heures, jusqu'à cent heures, à 260°.

La température a varié depuis 6° jusqu'à 260°.

La pression a varié depuis quelques millimètres jusqu'à une centaine d'atmosphères.

L'état des corps a été tantôt solide, tantôt liquide, tantôt gazeux, etc.

Les systèmes mis en expérience ont été tantôt homogènes, tantôt hétérogènes.

Nous avons opéré sur les corps simplement mélangés, et sur les corps dissous dans des véhicules étrangers aux réactions.

Enfin nous avons fait varier la nature des substances employées et leurs proportions relatives.

Au premier abord, il semble difficile de coordonner cette multitude de faits en apparence assez discordants et de les rattacher à des lois régulières; toutefois une comparaison attentive ne tarde pas à prouver qu'ils obéissent à certaines causes déterminées, dont il est possible de décrire et d'analyser le mode d'action. Il suffit, en effet, soit d'éliminer l'une de ces causes, soit de la faire varier seule, les autres conditions demeurant les mêmes, pour faire apparaître, au gré de l'observateur, telle ou telle modification générale dans la marche des phénomènes.

Les conditions principales dont nous allons discuter l'influence, sont :

Les unes physiques, telles que :

1° La température ;

2° La pression (exercée sur des systèmes liquides) ;

3° L'homogénéité des systèmes ;

4° L'état gazeux ;

Les autres chimiques, telles que :

5° L'état de dissolution dans un menstrue étranger à la réaction ;

6° La nature spécifique des corps réagissants ;

7° Leurs proportions relatives ;

§ I. — Température.

Les affinités des alcools et des éthers s'exercent déjà à la température ambiante, mais en général d'une manière fort lente. Toute élévation de température a pour effet d'accélérer la réaction des acides sur les alcools, aussi bien que celle de l'eau sur les éthers ; ce qui est conforme au mode ordinaire suivant lequel s'exercent les affinités chimiques.

Cependant, pour vérifier les dernières propositions d'une manière absolue, il faut admettre trois choses, savoir :

1° L'identité de toutes les conditions, autres que la température ;

2° L'homogénéité des systèmes ;

3° Enfin la comparaison des systèmes, faite à partir d'un même état de combinaison. Il ne faudrait point, par exemple, comparer la vitesse de combinaison d'un alcool et d'un acide dans les premières heures qui suivent leur mélange, avec cette même vitesse dans un système qui approche de la limite vers laquelle la réaction tend à s'arrêter.

Nous comparerons surtout des systèmes formés par des alcools et des acides qui se dissolvent réciproquement, et au sein desquels aucune séparation ne s'opère dans le cours des expériences, par insolubilité, volatilité ou autrement. Les mélanges d'acide acétique et d'alcool se prêtant facilement à l'étude des phénomènes réalisés dans ces condi-

tions, nous les avons employés de préférence, sans négliger cependant de recourir à d'autres systèmes.

Nous exposerons successivement nos expériences sur la formation des éthers, puis sur leur décomposition.

A. *Formation des éthers.*

En ce qui touche la formation des éthers, nous signalerons d'abord les résultats bruts de nos expériences; puis nous définirons à l'aide de ces résultats la marche de la combinaison à chaque température; enfin, nous comparerons les uns aux autres les résultats obtenus aux diverses températures.

I. — *Température ordinaire.*

Nous avons opéré principalement :

1° Avec l'acide acétique et l'alcool ordinaire;

2° Avec l'acide valérique et l'alcool ordinaire;

3° Avec l'acide acétique et l'alcool amylique;

4° Avec l'acide acétique et la glycérine.

Pour ne pas compliquer les explications, nous parlerons seulement ici des expériences faites à *équivalents égaux*.

1. *Acide acétique et alcool ordinaire.*

Les expériences qui vont suivre ont toutes été effectuées sur des mélanges d'alcool et d'acide, formés dans les proportions suivantes :

Alcool, $C^4H^6O^2$, 46 parties (1 équivalent),
Acide acétique, $C^4H^4O^4$, 60 parties (1 équivalent).

On a abandonné ces mélanges en vases clos et l'on a dosé à des époques diverses les proportions d'éther acétique qui se formaient progressivement, par l'effet d'un contact prolongé.

(*a*) Le mélange a été placé dans une cave où la température s'est maintenue entre 6° et 9°, pendant toute la durée de l'expérience.

Nous donnons :

1° La proportion d'acide éthérifié, rapportée au poids de l'acide primitif;

2° Cette même proportion divisée par 66,5, c'est-à-dire rapportée à la limite vers laquelle l'éthérification de l'acide acétique s'arrête (1).

TABLEAU II. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

DURÉE de l'expérience.	PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ RAPPORTÉE	
	à 100 parties de l'acide primitif.	à la limite.
1 jour	0,9	1,35
2 jours	1,8	2,7
4 jours	3,9	5,8
8 jours	7,3	10,9
20 jours	11,8	17,7
34 jours	16,2	24,3
49 jours	21,0	31,5
72 jours	26,0	39,0
95 jours	30,0	45,0

(*b*) Pour apprécier l'influence exercée par des variations de température un peu plus étendues, quoique comprises dans cette expression reçue, *température ambiante*, une portion du même mélange avait été conservée simultanément dans l'intérieur du laboratoire. Dans ce lieu la température s'élevait un peu davantage pendant le jour et s'abaissait jusque vers zéro pendant la nuit, au moins au début de l'expérience (janvier); plus tard, elle était nuit et jour sensiblement plus haute dans le laboratoire que dans la cave.

(1) L'existence et la valeur de cette limite seront discutées dans une autre partie de nos recherches; nous l'admettons ici par anticipation.

TABLEAU III. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux ; température ambiante.*

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.	PROPORTION d'acide éthérifié, en centièmes.
Pendant les huit premiers jours les résultats n'ont pas différé de ceux du tableau précédent.	
14 jours (janvier 1862)	11,0
18 jours	11,8
20 jours	12,5
34 jours (février)	17,8
95 jours (avril)	33,3
111 jours (mai)	35,8
145 jours (juin)	44,0
175 jours (juillet)	48,6
198 jours	50,1

Cette série est destinée à servir de terme de comparaison plus étroit que la première, avec des expériences qui seront données dans un autre paragraphe. L'influence des variations de la température du laboratoire s'y manifeste d'une manière sensible, quoique faible. Au bout de cent jours, l'écart dépasse un dixième de la valeur totale : c'est une preuve de la nécessité d'opérer à une température constante, pour obtenir des résultats capables de définir d'une manière absolue la loi du phénomène. Mais cette rigueur n'est pas nécessaire, s'il s'agit seulement d'en indiquer la marche générale.

Ceci posé, revenons à notre première série (*a*), sur laquelle nous allons raisonner avec plus de détail.

A la simple inspection des nombres de cette série, le caractère progressif de la combinaison se manifeste aussitôt. On voit en même temps combien cette action est lente à la température ordinaire; nous montrerons plus loin que trois cent soixante-huit jours ne suffisent pas pour épuiser l'action. Mais il est nécessaire de donner une idée plus précise

de la marche du phénomène; car il s'agit ici d'une classe de réactions presque sans analogue en chimie minérale, très-générale au contraire en chimie organique, et sur lesquelles toute notion exacte nous paraît du plus haut intérêt.

Pour mettre en évidence la manière dont la combinaison s'effectue, nous pouvons recourir, soit aux données graphiques, soit aux comparaisons numériques.

Nous pouvons, par exemple, tracer une courbe, en prenant pour abscisses les nombres qui expriment la durée des réactions, et pour ordonnées les quantités combinées correspondantes. Nous obtiendrons ainsi une courbe (*Pl. I, fig.* 2) qui représente le phénomène dans des conditions de température à peu près constantes. Sa forme est analogue à celle d'une branche d'hyperbole; elle tend vers une asymptote parallèle à l'axe des x, laquelle exprime la limite de la combinaison. Cette courbe nous servira pour les applications numériques; mais nous ne la discuterons pas de plus près, parce que cette discussion va se retrouver sous une autre forme, dans l'examen direct des résultats numériques de nos expériences.

La première idée qui se présente, c'est de comparer les quantités moyennes qui se combinent, dans un même intervalle de temps, en un jour par exemple, aux diverses époques de l'expérience. Voici le tableau de ces quantités moyennes combinées en un jour.

Tableau IV. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

INTERVALLES entre deux essais consécutifs.	DURÉE de l'expérience.	QUANTITÉS MOYENNES d'acide éthérifié en un jour, pendant la durée des intervalles, rapportées à	
		l'acide primitif = 100.	la limite = 100.
1er et 2e jours...... ...	2 jours.	0,90	1,35
3e et 4e jours...........	2 jours.	1,05	1,57
Du 4e au 8e jour.	4 jours.	0,85	1,27
8e au 20e jour.	12 jours.	0,375	0,56
20e au 34e jour.	14 jours.	0,31	0,47
34e au 49e jour.. ...	15 jours.	0,32	0,48
49e au 72e jour.	23 jours.	0,23	0,34
72e au 95e jour.	23 jours.	0,17	0,26

On voit ici comment procède l'éthérification : elle commence avec une vitesse à peu près uniforme, sauf une légère accélération, sur laquelle nous n'aurions pas appelé l'attention, si ce phénomène ne se retrouvait bien mieux accusé dans la combinaison de l'acide valérique avec l'alcool et dans diverses autres circonstances. Puis l'éthérification se ralentit, sans que l'action arrive à son terme, même au bout d'un temps très-considérable. Le fait de ce ralentissement indéfini et l'existence d'une limite imposée à la combinaison suffisent pour établir que la fin du phénomène doit être représentée par une courbe à asymptote parallèle à l'axe des x.

Pour compléter les notions précédentes, nous indiquerons dans le tableau suivant le temps moyen nécessaire pour opérer l'éthérification d'un centième d'acide (entre 6 et 9°).

Tableau V. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

INTERVALLE.	DURÉE.	QUANTITÉ ÉTHÉRIFIÉE entre deux essais consécutifs, rapportée à		TEMPS MOYEN (exprimé en jours) nécessaire pour éthérifier durant ces intervalles	
		l'acide total.	la limite.	un centième de l'acide total	un centième de la limite.
0 à 7,3	8 jours	7,3	10,9	1,10	0,73
7,3 à 11,8	12 jours	4,5	6,8	2,67	1,77
11,8 à 16,2	14 jours	4,4	6,6	3,18	2,12
16,2 à 21,0	15 jours	4,8	7,2	3,13	2,09
21,0 à 26,0	23 jours	5,0	7,5	4,60	2,93
26,0 à 30,0	23 jours	4,0	6,0	5,75	3,83

Les résultats seraient plus nets, si, au lieu de les rapporter à la quantité totale et constante d'acide employé, on comparait chacun d'eux avec la quantité variable d'acide qui était encore libre au début de chaque période examinée. Ils deviendront plus nets encore, si nous tenons compte, non de l'acide libre total, mais seulement de la proportion d'acide susceptible d'éthérification au début de chaque intervalle. Pour opérer cette comparaison, il suffit de prendre la quantité combinée durant un intervalle de temps défini, et de la diviser par le nombre que l'on obtient en retranchant de la limite la quantité d'acide déjà combinée au commencement de cet intervalle. Le rapport ainsi obtenu sera ensuite divisé par le nombre de jours compris dans l'intervalle correspondant, afin de tout ramener à une unité commune.

De là le tableau suivant :

Tableau VI. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

INTERVALLE.	DURÉE.	QUANTITÉ MOYENNE d'acide éthérifié en un jour, rapportée à la quantité d'acide éthérifiable (jusqu'à la limite) au début de chaque intervalle.
1er et 2e jours........	2 jours.	1,35
3e et 4e jours..........	2 jours.	1,59
Du 4e au 8e jour.....	4 jours.	1,35
8e au 20e jour.....	12 jours.	0,63
20e au 49e jour.....	29 jours.	0,58
49e au 72e jour.....	23 jours.	0,48
72e au 95e jour.....	23 jours.	0,43

Et le tableau inverse, qui exprime le temps nécessaire pour éthérifier un centième de la quantité éthérifiable au début de chaque intervalle.

Tableau VII. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

INTERVALLE en centièmes de la limite.	DURÉE.	QUANTITÉ totale, éthérifiée entre deux essais, rapportée à la quantité éthérifiable au début.	TEMPS moyen nécessaire pour éthérifier un centième de la quantité éthérifiable au début de chaque intervalle.
0 à 10,9...........	8 jours.	10,9	0,73 jours.
10,9 à 17,7............	12 jours.	7,62	1,58
17,7 à 31,5............	29 jours.	16,77	1,73
31,5 à 39,0............	23 jours.	10,95	2,10
39,0 à 45,0............	23 jours.	9,84	2,34

On voit ici le ralentissement progressif de l'éthérification se manifester avec plus d'évidence encore que dans les

tableaux précédents. Dans ceux-ci on comparait l'acide éthérifié à l'acide total, sans tenir compte ni des proportions déjà éthérifiées, qui ne doivent cependant plus entrer en compte, ni de la proportion qui ne peut jamais être éthérifiée, alors même que la combinaison tend vers sa limite. On voit d'ailleurs le ralentissement marcher suivant une progression accélérée; puisque, dans l'intervalle du huitième au vingtième jour, la vitesse moyenne est moitié moindre qu'au début; du cinquantième au soixante-douzième jour, elle est déjà réduite au tiers. Les causes qui peuvent déterminer des effets semblables seront appréciées à la fin de la présente partie de notre travail.

Pour terminer cette discussion, nous allons donner deux formules empiriques, à l'aide desquelles on peut obtenir par interpolation :

1° Le temps nécessaire pour éthérifier une proportion déterminée d'acide acétique, entre 6 et 9°, dans un mélange formé à poids équivalents;

2° La proportion de cet acide, combinée au bout d'un temps déterminé, dans les mêmes conditions.

La nature du phénomène impose une formule susceptible de représenter une courbe à asymptote : nous avons préféré la plus simple de toutes, l'hyperbole; nous l'avons assujettie à posséder une asymptote parallèle à l'axe des x, et dont l'ordonnée fût égale à la limite 66,5.

Soit donc y la proportion d'acide éthérifié, rapportée à 100 parties d'acide primitif;

x sera le temps exprimé en jours.

La formule

$$x = \frac{y}{66,5 - y}(1,25y + 78)$$

permet de calculer avec une exactitude suffisante pour les applications le nombre de jours x, au bout desquels y est éthérifié.

Voici le tableau des résultats du calcul, comparés avec ceux de l'expérience.

Tableau VIII. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

VALEURS DE		
y (centièmes) données par l'expérience.	x (jours) calculées.	x (jours) données par l'expérience.
0,9	1 jour.	1
1,8	2 jours.	2
3,9 (1)	5 jours.	4
7,3	10 jours.	8
*11,8 (2)	20 jours.	20
16,2	32 jours.	34
21,0	49 jours.	49
26,0	71 jours.	72
*30,0	95 jours.	95

(1) Ce résultat répond, comme on l'a dit, à une légère accélération dont la formule ne tient pas compte. De là l'écart d'un jour pour ce nombre et de deux jours pour le suivant.
(2) Les nombres marqués d'un astérisque sont ceux qui ont servi à calculer la formule.

De la même formule on tire la valeur de y :

$$y = \frac{-(x+78)+\sqrt{(x+244)^2-53550}}{2,5}.$$

Voici le tableau des valeurs calculées, comparées à l'expérience :

Tableau IX. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

VALEURS DE		
x (jours) données par l'expérience.	y (centièmes) calculées.	y (centièmes) trouvées.
1 jour............	1,3	0,9
4 jours............	2,9	3,9
8 jours............	5,5	7,3
20 jours............	11,7	11,8
34 jours............	16,8	16,2
49 jours............	21,0	21,0
72 jours............	26,0	26,0
95 jours............	30,0	30,0

Nous avons développé avec un soin particulier les données et les calculs relatifs à cette première série d'observations, parce que ces données et ces calculs nous serviront à l'avenir de termes de comparaison pour toutes les autres séries; nous pourrons ainsi éviter les explications spéciales qu'il eût été nécessaire de faire intervenir à l'occasion de chacune d'elles, si nous avions procédé autrement.

La série (*a*) permet d'apprécier la marche de l'éthérification de l'acide acétique, à une température sensiblement constante depuis le commencement jusque vers le milieu de l'éthérification; mais elle n'est pas assez prolongée pour rendre possible l'étude de la dernière partie du phénomène. Aussi croyons-nous utile de donner ici une autre série beaucoup plus étendue et s'approchant davantage de la limite, sans cependant l'atteindre encore.

(*c*) Cette série a été exécutée à la température ambiante, à l'abri de la lumière solaire directe. Commencée le 24 avril 1861, elle a été poursuivie pendant une année entière et davantage. La température, ascendante au début, depuis 0°

jusqu'à 25° environ, s'est abaissée plus tard et a fini par descendre jusqu'au voisinage de 0°, pour remonter ensuite, suivant les lois ordinaires qui régissent la marche de la température annuelle. De telles conditions, plus variables que celles de la série (*a*), ne se prêtent pas à une étude aussi rigoureuse de la loi du phénomène. Mais ces réserves faites, nous devons faire observer que les conséquences les plus générales demeurent les mêmes que dans la série (*a*). La série (*c*) est encore importante à deux autres points de vue.

D'une part elle a été effectuée simultanément et dans des conditions identiques avec d'autres séries relatives à l'éthérification de l'acide valérique, à celle de l'alcool amylique et à celle de la glycérine. Le rapprochement de ces séries permet de généraliser les résultats fournis par la première; il met en évidence de nouvelles indications; enfin il fournit les éléments nécessaires pour comparer rigoureusement la combinaison opérée entre divers acides et divers alcools.

La série (*c*) est également essentielle parce qu'elle nous représente l'éthérification, telle qu'elle s'opère au sein des liquides alcooliques abandonnés à eux-mêmes, dans les conditions ordinaires du milieu ambiant. On sait que c'est là une des applications les plus étendues et les plus intéressantes de résultats que nous exposons.

Voici les nombres des expériences :

TABLEAU X. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, température ambiante.*

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.	PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ RAPPORTÉE à l'acide primitif = 100.	à la limite = 100.
15 jours (mai 1861)........	10,0	15,0
22 jours..................	14,0	21,0
70 jours (juillet)..........	37,3	55,9
72 jours..................	38,3	57,4
128 jours (septembre).......	46,8	70,1
154 jours (octobre)..........	48,1	72,0
277 jours (janvier 1862).....	53,7	80,3
368 jours (juin)............	55,0	82,3

Joignons ici, en vue des comparaisons ultérieures, le tableau suivant :

TABLEAU XI. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, température ambiante.*

INTERVALLE entre deux essais.	DURÉE de l'expérience.	QUANTITÉ MOYENNE D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ EN UN JOUR PENDANT CHAQUE INTERVALLE. Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide éthérifiable (jusqu'à la limite) au début de chaque intervalle = 100.
Jusqu'au 15ᵉ jour.....	15 jours.	0,67	1,0	1,0
Du 15ᵉ au 22ᵉ......	7 jours.	0,57	0,85	1,0
22ᵉ au 70ᵉ......	48 jours.	0,48	0,72	0,92
70ᵉ au 128ᵉ......	58 jours.	0,16	0,24	0,56
128ᵉ au 154ᵉ......	26 jours.	0,050	0,075	0,25
154ᵉ au 277ᵉ......	123 jours.	0,046	0,069	0,22
277ᵉ au 368ᵉ......	91 jours.	0,014	0,021	0,12

Ces nombres montrent que le phénomène suit la même

marche générale et le même décroissement que dans la série (*a*). Les résultats sont d'autant plus frappants, que l'expérience a été prolongée beaucoup plus loin. Tandis que la première fois on n'était arrivé qu'à la moitié de la quantité éthérifiable, cette fois on a poussé jusqu'aux cinq sixièmes. Aussi pouvons-nous juger plus nettement encore du ralentissement extrême que l'action éprouve à mesure qu'elle avance vers son terme; tandis que huit jours suffisent au début pour combiner 7,3 d'acide, vers le milieu de l'éthérification il faut cinquante-six jours pour atteindre le même résultat : résultat d'autant plus net, que la marche ascendante de la température dans cet intervalle tendait à accélérer la combinaison. Plus tard, en deux cent quatorze jours, on n'a réussi à combiner que 6,9 centièmes. A ce moment, la quantité moyenne qui s'éthérifie en un jour n'est plus que la cinquantième partie de celle qui s'éthérifiait au début dans le même intervalle de temps.

Cette diminution ne résulte pas simplement du décroissement progressif de la quantité d'acide éthérifiable : en effet, si l'on rapporte les résultats, non à l'acide total, ni même à la limite, mais à la quantité d'acide susceptible d'entrer en combinaison au début de chaque intervalle, la diminution s'observe encore, quoique nécessairement moins tranchée (5[e] colonne du tableau XI). La quantité moyenne combinée en un jour, si on l'estime de cette manière, tombe de 1,0 à 0,12, c'est-à-dire qu'elle n'est plus à la fin de l'expérience que la huitième partie de ce qu'elle était au début.

Si nous comparons maintenant la série (*c*) à la série (*a*), nous pouvons faire les remarques suivantes.

Au début, l'expérience (*c*) a marché plus rapidement que l'expérience (*a*) :

En deux jours, la proportion éthérifiée était égale
à.............. 14,0 au lieu de....... 12,5
En soixante-douze jours, elle était égale
à.............. 38,3 au lieu de 26,0

Ceci montre quelle est l'influence d'une élévation, même légère, de température. En effet, la série (*a*) a été effectuée à une température à peu près constante et qui est demeurée comprise entre 6 et 9°. Au contraire, pendant le cours de la série (*c*), la température a suivi une marche ascendante durant les cent premiers jours de l'expérience, c'est-à-dire dans la période correspondante à celle de la série (*a*); durant cette période la température de la série (*c*) a varié depuis 10 jusqu'à 25° environ.

On trouvera (*Pl. I*, *fig.* 1) la courbe de la série (*c*); nous l'avons tracée en vue des comparaisons et des applications.

2. *Acide valérique et alcool ordinaire.*

Voici maintenant une série relative à la combinaison de l'acide valérique et de l'alcool, à équivalents égaux. Elle a été effectuée à la température ordinaire, dans des conditions identiques à celle de la série (*c*) et simultanément.

TABLEAU XII. — *Acide valérique et alcool, à équivalents égaux, température ambiante.*

DURÉE DU CONTACT EN JOURS.	PROPORTION D'ACIDE NEUTRALISÉ EN CENTIÈMES	
	de l'acide primitif.	de la limite (lim.=65,8).
22 jours (mai 1861)........	3,2	4,9
72 jours (juillet)..........	18,0	27,4
128 jours (septembre).......	21,8	33,1
154 jours (octobre).........	22,8	34,7
277 jours (février 1862)......	31,4	47,7

On voit que la marche générale du phénomène est la même avec l'acide valérique qu'avec l'acide acétique, quoique beaucoup plus lente. En effet, au bout de deux cent soixante-dix-sept jours, on réalise seulement l'éthérification de 31,4 centièmes du poids de l'acide valérique. Or pour

arriver au même point avec l'acide acétique, il a suffi de cinquante-cinq jours. Ce ralentissement ne dépend pas d'une différence notable entre les quantités maximum susceptibles d'éthérification : car pour l'acide valérique et pour l'acide acétique les limites sont presque identiques (65,8 et 66,5). Nous reviendrons sur ces faits.

Voici encore un autre tableau, plus propre à mettre en évidence la marche de l'éthérification de l'acide valérique.

TABLEAU XIII. — *Acide valérique et alcool, à équivalents égaux, température ambiante.*

INTERVALLE entre deux essais.	DURÉE de l'expérience.	QUANTITÉ MOYENNE D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ EN UN JOUR DURANT CHAQUE INTERVALLE.		
		Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide éthérifiable au début de chaque intervalle = 100.
Jusqu'au 22e jour.....	22 jours.	0,12	0,18	0,18
Du 22e au 72e......	50 jours.	0,30	0,45	0,47
72e au 128e......	56 jours.	0,068	0,103	0,136
128e au 277e......	149 jours.	0,060	0,090	0,126

Parmi les conséquences que l'on peut tirer de ce tableau, il en est une fort intéressante : c'est que l'action éprouve au début une accélération très-marquée. En effet la quantité moyenne d'acide valérique, combinée du vingt-deuxième au soixante-douzième jour, est triple de la quantité moyenne du même acide combinée dans les vingt-deux premiers jours. Plus tard l'action s'est ralentie, et la quantité moyenne entrée en combinaison en un jour a diminué jusqu'à devenir la moitié de ce qu'elle était au début, cinq fois aussi petite que ce qu'elle était au moment de l'accélé-

ration. Ce ralentissement final est conforme aux observations relatives à l'acide acétique.

Quant à l'accélération initiale, elle avait été également signalée dans la série (*a*), exécutée avec l'acide acétique, à une température presque constante; mais elle était à peine sensible avec l'acide acétique, tandis qu'avec l'acide valérique le phénomène est des mieux caractérisés. Nous retrouverons des effets d'accélération analogue dans l'étude de plusieurs autres séries (*voyez* p. 65).

Ceci mérite quelque attention. En effet le ralentissement progressif de l'action se conçoit aisément, puisque le système d'alcool et d'acide devient de plus en plus dilué, à mesure qu'une proportion croissante de ces deux corps entre en combinaison, pour former de l'éther neutre. Mais par là même il devient plus difficile de comprendre l'accélération initiale. Pour la concevoir, il faut admettre une sorte d'inertie, de résistance à vaincre, qui retarde la combinaison dans les premiers instants, et dont les effets compensent et au delà pendant un certain temps ceux qui résultent d'un état de concentration plus grand dans le système.

On trouvera la courbe qui représente la formation de l'éther éthylvalérique, *Pl. I, fig.* 1.

3. *Acide acétique et alcool amylique.*

Nous nous bornerons à donner la même courbe (*Pl. I, fig.* 1), sans plus de détails, pour l'éthérification de l'alcool amylique par l'acide acétique; nous avons employé ces deux corps à équivalents égaux, à la température ordinaire, simultanément avec la série précédente.

Voici les nombres relatifs à cette combinaison. On remarquera qu'ils sont presque les mêmes que les nombres relatifs à l'éthérification de l'alcool ordinaire par le même acide.

TABLEAU XIV. — *Acide acétique et alcool amylique, à équivalents égaux, température ambiante.*

DURÉE des expériences.	PROPORTIONS ÉTHÉRIFIÉES EN CENTIÈMES	
	de l'acide primitif.	de la limite (lim.=68,2).
22 jours (mai 1861)........	12,6	18,5
72 jours (juillet)..........	37,2	54,5
128 jours (septembre).......	45,0	65,9
154 jours (octobre)........	47,6	69,8
277 jours (février 1862)......	55,5	81,7

4. *Acide acétique et glycérine.*

Enfin, terminons par une série relative à un alcool polyatomique, la glycérine, mise en contact avec l'acide acétique, à équivalents égaux, dans des conditions identiques avec celles des trois séries précédentes, et simultanément.

TABLEAU XV. — *Acide acétique et glycérine, à équivalents égaux, température ambiante.*

DURÉE du contact en jours.	PROPORTION D'ACIDE NEUTRALISÉ EN CENTIÈMES	
	de l'acide primitif.	de la limite (lim.=68,7).
45 jours (juillet 1861)......	39,9	57,6
106 jours (septembre)......	53,8	77,2
132 jours (octobre).........	56,1	80,4
255 jours (février 1862)......	61,5	88,2
346 jours (juin)............	62,9	90,2

TABLEAU XVI. — *Acide acétique et glycérine, à équivalents égaux, température ambiante.*

INTERVALLE entre deux essais.	DURÉE de l'expérience.	QUANTITÉ MOYENNE D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ EN UN JOUR PENDANT CHAQUE INTERVALLE.		
		Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Proportion éthérifiable au début de l'intervalle = 100.
45 jours.......... ...	45 jours.	0,89	1,28	1,28
Du 45ᵉ au 106ᵉ jour.	61 jours.	0,23	0,33	0,77
106ᵉ au 132ᵉ......	26 jours.	0,09	0,13	0,57
132ᵉ au 255ᵉ......	123 jours.	0,044	0,066	0,34
255ᵉ au 346ᵉ......	91 jours.	0,015	0,022	0,19

On trouvera la courbe représentative de cette combinaison, *Pl. I, fig.* 1.

II. — *Températures de* 100° *et au-dessous.*

Dans les expériences exécutées au-dessus de la température ordinaire, il se présente une complication nouvelle : ce sont les réactions qui s'opèrent, soit pendant la durée de l'échauffement tant que l'on n'a pas atteint le point auquel on veut s'arrêter, soit pendant la durée du refroidissement des appareils. Ces réactions influent sur la marche du phénomène et ne permettent plus, dans tous les cas, de le rapporter à des conditions constantes, ni même exactement définies. Cependant on obtient encore des résultats comparables jusqu'à 100°, pourvu que l'on observe les trois précautions suivantes :

1° Porter les mélanges à la température voulue, dès qu'ils viennent d'être préparés, et dans le laps de temps le plus court possible.

2° Opérer d'une manière continue et maintenir la température sans intermittences.

3° Au moment où l'on met fin à une expérience, refroidir rapidement les tubes et exécuter les dosages immédiatement.

Tant que l'on opère à 100° ou au-dessous, les conditions précédentes peuvent être remplies avec une précision suffisante, parce que les réactions qui s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement des tubes sont négligeables.

Pour vérifier ce point essentiel, nous avons préparé un mélange d'acide acétique et d'alcool, à équivalents égaux; nous l'avons introduit dans un tube, nous avons scellé le tube, et nous l'avons placé dans un bain-marie contenant 1 litre d'eau froide. Nous avons porté la température à 70°; dès que ce terme a été atteint, nous avons retiré le tube qui contenait le mélange, et nous l'avons laissé refroidir spontanément. Toute l'expérience a duré un peu plus d'une demi-heure. Le dosage a accusé la combinaison de 1 millième d'acide acétique seulement, c'est-à-dire d'une proportion négligeable.

On peut donc définir avec une exactitude suffisante la vitesse de combinaison jusqu'à la température de 70 et même de 100°, car un laps de quelques minutes suffit pour passer de 70 à 100° dans les conditions qui viennent d'être définies. En se plaçant dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de tenir compte des réactions qui se passent durant l'échauffement ou le refroidissement des mélanges. Mais au-dessus de 100°, et surtout vers 200°, la vitesse de la combinaison, toujours croissante, augmente tellement l'intensité de ces réactions initiales et finales, que les résultats numériques ne sauraient guère servir de base à des déductions précises sur la marche du phénomène. Dans cette circonstance, il faut se borner à des indications générales.

Commençons par exposer les résultats obtenus à 100° et au-dessous.

Entre la température ambiante et celle de 100°, nous avons fait peu d'expériences. Nous citerons seulement les suivantes, exécutées vers 85° :

TABLEAU XVII. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, vers 85°.*

DURÉE de l'expérience.	PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ RAPPORTÉE	
	à l'acide primitif = 100.	à la limite.
1h 15m	5,9	8,8
3h 15m	12,8	19,2

Voici maintenant des expériences relatives à la température de 100°. Elles ont été exécutées avec des tubes dans lesquels la partie vide était aussi petite que possible : c'est là une précaution essentielle à observer, dès que les vapeurs prennent une tension un peu sensible.

Ces expériences appartiennent à trois séries différentes :

Tableau XVIII. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, à* 100°.

DURÉE.			PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ	
1re série.	2e série.	3e série.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.
"	4 heures.	"	25,8	38,7
5 heures.	"	"	31,0	46,6
"	"	9 heures	41,2	62,8
"	15 heures.	"	47,4	71,2
"	32 heures.	"	55,7	83,6
60 heures.	"	"	59,0	88,6
"	83 heures.	"	60,6	90,9
150 heures.	"	"	65,0	97,8

La marche de la combinaison s'accuse ici avec des caractères pareils à ceux qu'elle présente à la température ordinaire. Plus rapide au début, elle se ralentit peu à peu : sa lenteur extrême vers la fin nous montre que le terme 65,0 doit être regardé comme très-voisin de la limite. On peut voir la courbe représentative du phénomène, *Pl. I, fig.* 2.

Il résulte de la comparaison de ce tableau avec le tableau II, p. 12, qu'une augmentation de 90° dans la température des mélanges accélère la combinaison suivant une proportion extrêmement rapide. On voit en effet qu'un contact de quarante-neuf jours, c'est-à-dire de près de mille deux cents heures, à la température de 6 à 9°, a produit à peu près autant d'éther acétique qu'un contact de quatre heures seulement à 100° ;

Quinze heures à 100° produisent à peu près le même effet que cent cinquante-quatre jours (plus de trois mille huit cents heures) à la température d'une saison d'été;

Trente-deux heures à 100° équivalent à trois cent soixante-huit jours ;

Enfin cent cinquante heures à 100° nous conduisent tout près de la limite ; tandis qu'on en est encore assez éloigné au bout d'une année entière de contact à la température ordinaire.

Pour serrer de plus près la marche de la combinaison, calculons les quantités moyennes combinées en une heure à 100°, durant chaque intervalle compris entre deux expériences.

TABLEAU XIX. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, à 100°.*

INTERVALLE entre deux essais.	DURÉE de l'expérience.	QUANTITÉ MOYENNE D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ EN UNE HEURE PENDANT CHAQUE INTERVALLE.	
		Acide primitif = 100.	Limite = 100.
Jusqu'à la 4ᵉ heure........	4 heures.	6,45	9,7
De la 4ᵉ à la 5ᵉ heure...	1 heure.	5,20	7,8
5ᵉ à la 9ᵉ.........	4 heures.	2,55	3,83
9ᵉ à la 15ᵉ.......	6 heures.	1,03	1,59
15ᵉ à la 32ᵉ..........	17 heures.	0,48	0,72
32ᵉ à la 60ᵉ.........	28 heures.	0,13	0,19
60ᵉ à la 83ᵉ.......	23 heures.	0,070	0,105
83ᵉ à la 150ᵉ.........	67 heures.	0,065	0,097

et le temps moyen nécessaire pour éthérifier 1 centième d'acide acétique, à 100°.

Tableau XX. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, à 100°.*

INTERVALLE.	DURÉE.	QUANTITÉ totale éthérifiée entre deux essais.	TEMPS moyen nécessaire pour éthérifier un centième de l'acide primitif.
			h
0 à 25,8	4 heures.	25,8	0,15
25,8 à 31,0	1 heure.	5,2	0,19
31,0 à 41,2	4 heures.	10,2	0,39
41,2 à 47,4	6 heures.	6,2	0,58
47,4 à 55,7	17 heures.	8,3	2,0
55,7 à 59,0	28 heures.	3,7	7,6
59,0 à 60,6	23 heures.	1,6	14,6
60,6 à 65,0	67 heures.	4,4	15,2

On voit ici la vitesse d'éthérification suivre une marche analogue à celle qu'elle présente à la température ordinaire.

Au début, elle varie lentement, puisque la quantité moyenne combinée en une heure est égale à 6,4 dans les quatre premières heures, et à 5,2 dans la suivante. Peut-être existe-t-il dans cet intervalle une accélération initiale, semblable à celle qui a été observée à froid : de là résulterait au début une compensation avec la vitesse rapidement décroissante qui se manifeste plus tard.

En effet, de la cinquième à la neuvième heure, la vitesse tombe à moitié de ce qu'elle était dans la cinquième heure;

De la neuvième à la quinzième heure, elle est réduite au sixième de sa valeur initiale;

De la trente-deuxième à la soixantième heure, elle n'en est plus que la cinquantième partie.

A partir de ce terme, le décroissement de la vitesse se ralentit, à mesure que l'on approche de la limite. De la quatre-vingt-troisième à la cent cinquantième heure, la

vitesse est encore la moitié de ce qu'elle était de la trente-deuxième à la soixantième; et par conséquent, cette vitesse se trouve réduite à la centième partie de sa valeur initiale.

Il est facile de lire ces divers caractères dans la courbe de la *Pl. I, fig.* 2.

Si on la compare à la courbe qui représente l'éthérification opérée à froid, on reconnaît en même temps qu'au début la variation du phénomène est bien plus rapide à 100° qu'à la température ordinaire.

III. — *Températures supérieures à* 100°.

Au-dessus de 100°, les nombres des expériences ne se prêtent plus guère à des comparaisons aussi rigoureuses que précédemment. D'une part, il est fort difficile d'opérer les éthérifications d'une manière continue pendant un grand nombre d'heures, et à une température absolument constante. D'autre part, les résultats se compliquent des proportions éthérifiées durant l'échauffement ou le refroidissement des systèmes. En raison de ces difficultés, propres aux températures supérieures à 100°, nous nous sommes bornés à réaliser un certain nombre de déterminations pondérales, presque toujours isolées, mais qui, sans être absolument comparables les unes aux autres, présentent cependant quelque importance à deux points de vue. En effet, elles donnent une idée générale de la vitesse de la combinaison dans ces nouvelles conditions, et elles établissent l'existence et la valeur de la limite qui préside à cette même combinaison. Nous reviendrons sur ce dernier point de vue, dans une autre partie de notre travail. Bornons-nous, en ce moment, à transcrire quelques-unes des déterminations dont il s'agit.

TABLEAU XXI. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux.*

NOMBRE D'HEURES.	TEMPÉRATURE.	PROPORTION d'ac. éthérifié (en centièmes).
3	170°	64,1
5	180	64,8
22	200	66,4
42	170	66,5

On voit par ces nombres combien l'éthérification s'accélère, à mesure que la température s'élève. Cinq heures à 180° suffisent pour arriver au même terme que cent cinquante heures à 100°, et pour aller plus loin qu'une année à la température ordinaire.

Dans ces conditions, un petit nombre d'heures suffisent pour approcher de la limite d'équilibre stable, d'assez près pour que les variations ultérieures ne soient plus sensibles à l'expérience. On voit, en effet, d'après les résultats du tableau, qu'en prolongeant considérablement (quarante-deux heures) la durée du contact à 170°, ou en élevant la température jusqu'à 200° pendant vingt-deux heures, on ne parvient pas à augmenter notablement la proportion de l'éther acétique produit.

Aux résultats qui précèdent, nous croyons utile d'ajouter quelques expériences dont le résultat général est le même, mais qui s'appliquent à l'éther benzoïque, au lieu de l'éther acétique. Les équivalents et les propriétés physiques et chimiques des acides acétique et benzoïque étant fort différents, il n'est pas sans intérêt d'établir que leurs affinités pour l'alcool sont modifiées dans le même sens par la température.

L'action de l'alcool sur l'acide benzoïque est tellement lente à la température ordinaire, qu'un contact de plusieurs mois suffirait à peine pour la rendre quelque peu notable. A 100° cette action est encore très-lente; mais à 140° elle

s'accélère sensiblement, ainsi qu'il résulte des dosages suivants, effectués sur un mélange formé de 1 équivalent d'alcool, de 1 équivalent d'acide benzoïque et de 2 équivalents d'eau.

TABLEAU XXII. — 1 *équivalent acide benzoïque* + 1 *équivalent alcool* + 2 *équivalents eau.*

TEMPÉRATURE DE 140°.	
Nombre d'heures.	Proportion d'acide éthérifié.
25	32,0
59	48,8

Il résulte de ce tableau qu'une différence de trente-quatre heures dans la durée du contact élève la proportion éthérifiée de 32,0 à 48,8.

A 200° la marche de la combinaison est bien plus rapide qu'à 140°. En effet, voici des nombres qui s'appliquent à un mélange semblable aux précédents :

TABLEAU XXIII. — 1 *équivalent acide benzoïque* + 1 *équivalent alcool* + 2 *équivalents eau.*

DURÉE.	TEMPÉRATURE.	PROPORTION d'acide éthérifié.
25 heures.	140°	32,0
24 heures.	200	53,9

Si l'on compare cette deuxième série à la première, on constate que la durée du contact restant la même, si l'on fait varier de 60° la température, l'accélération produite est représentée par une différence considérable, celle des deux nombres 32,0 et 53,9. Cette différence de 60° pro-

duit donc plus d'effet qu'une prolongation de trente-quatre heures dans le contact à une même température.

Il est facile de comprendre l'importance de ces résultats et leur application à la formation des éthers par combinaison directe.

B. *Décomposition des éthers.*

Sous ce titre nous envisageons spécialement les phénomènes qui se produisent par suite du contact de l'eau avec les éthers. Ces phénomènes sont réciproques à ceux qui résultent de la réaction des acides sur les alcools. En effet, les mélanges sur lesquels nous avons opéré étaient formés, les uns de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide, les autres de 1 équivalent d'éther et de 2 équivalents d'eau. Or la composition de ces mélanges est précisément équivalente, comme on peut en juger d'après l'égalité suivante :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^4 + 2\,HO.$$

Les deux systèmes tendent vers un équilibre commun, auquel ils arrivent en partant de deux termes opposés. Cependant la réaction de l'acide sur l'alcool n'est pas analogue de tous points à celle de l'eau sur l'éther.

Bien que ces deux phénomènes réciproques présentent un intérêt tout semblable, nous avons soumis la décomposition des éthers à des expériences moins variées que leur formation, nous bornant à établir le sens général de cette décomposition et ses corrélations essentielles avec l'ensemble de nos recherches.

Le principal obstacle que nous ayons rencontré dans cette étude comparée, résulte de la difficulté qu'on éprouve à former des mélanges homogènes avec les éthers et l'eau. Presque tous les éthers sont insolubles dans l'eau, ou du moins ne s'y dissolvent en proportion notable, ni à la température ordinaire, ni même à 100°. Ce n'est que vers 200°

que la solubilité réciproque de certains éthers et de l'eau devient suffisante pour donner lieu à des systèmes homogènes. Cette circonstance s'oppose à ce qu'on puisse nettement définir les phases diverses et la vitesse de la réaction de l'eau sur les éthers, en opérant sur une échelle aussi étendue que dans le cas de la combinaison des acides avec les alcools.

On peut dire cependant d'une manière générale que la décomposition des éthers par l'eau suit une marche progressive, analogue, quoique de sens inverse, à la réaction des acides sur l'alcool. Parmi les faits nombreux que nous avons observés à cet égard, nous nous bornerons à citer les suivants.

La première série est relative à un système composé de 1 équivalent d'éther benzoïque et de 6 équivalents d'eau. Voici les nombres obtenus :

Tableau XXIV. — *Éther benzoïque + 6 équivalents d'eau.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	PROPORTION d'éther décomposé.
200°	7 heures.	24,1
200	20 heures.	54,5

Dans la seconde série, nous avons opéré sur un système formé de 1 partie d'éther benzoïque et de 10 parties d'eau (166 équivalents) :

Tableau XXV. — *Éther benzoïque + 10 parties d'eau.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	PROPORTION DÉCOMPOSÉE.
Vers 220°	2 heures.	18,2
»	6 heures.	46,9
»	16 heures.	88,8

L'étude de la décomposition des éthers met en évidence une propriété très-intéressante, à savoir que la formation des éthers est plus rapide que leur décomposition. En d'autres termes, si l'on fait réagir simultanément deux systèmes équivalents, l'un formé d'acide et d'alcool, l'autre d'eau et d'éther:

1° Le premier de ces deux systèmes atteindra la limite d'équilibre final plus promptement que le dernier; 2° dans des conditions de température et de durée qui permettent de réaliser suivant une proportion considérable la combinaison des acides et des alcools, les éthers peuvent n'éprouver encore au contact de l'eau qu'une décomposition presque insensible.

Les exemples que nous allons citer ne laissent aucun doute à cet égard. Nous avons opéré d'abord sur l'éther acétique, l'un des plus solubles dans l'eau parmi tous les éthers. Nous avons préparé deux systèmes, l'un formé d'acide acétique et d'alcool à équivalents égaux, $C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2$, l'autre formé de 1 équivalent d'éther acétique et de 2 équivalents d'eau, $C^8H^8O^4 + 2\,HO$. Ces deux systèmes ont été chauffés simultanément à 100°, pendant cinq heures. Ils présentaient alors la composition suivante :

1er Système : proportion d'acide neutralisé, en centièmes. 31,0
2e Système : proportion d'éther décomposé, en centièmes. 0,1

Ce fait est assez concluant, parce que l'éther acétique et l'eau se dissolvent réciproquement en proportion considérable, surtout à 100°. Cependant le système ne devient pas entièrement homogène.

Une expérience toute semblable a été effectuée simultanément, à 100°, pendant 5 heures, sur deux autres systèmes équivalents, savoir : l'alcool et l'acide butyrique, d'une part; l'eau et l'éther butyrique, d'autre part:

1er Système : proportion d'acide neutralisé, en centièmes. 17,1
2e Système : proportion d'éther décomposé, en centièmes. 0,1

On peut faire à ces derniers résultats la même objection qu'aux premiers ci-dessus, et cela d'autant mieux que l'insolubilité de l'éther butyrique dans l'eau, bien plus marquée que celle de l'éther acétique, doit jouer un rôle encore plus tranché.

Pour obtenir des résultats à l'abri de toute objection, nous avons opéré sur des systèmes réduits à l'état gazeux, dans les conditions de l'expérience.

TABLEAU XXVI. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, à 200°.*

NATURE du système.	VOLUME que 1 gramme occupe à 200°.	DURÉE du contact.	PROPORTION	
			d'acide neutralisé.	d'éther décomposé.
Acide acétique et alcool	1351 c. c.	10 heures.	10,0	"
Ether acétique + 2 HO.	476 c. c.	142 heures.	"	0,0

A 200° les deux systèmes ci-dessus sont complétement gazeux.

La durée du contact pour le second mélange a été quatorze fois plus longue que pour le premier; la condensation de la matière y était presque triple : double circonstance qui tend à activer le phénomène. Cependant la combinaison s'est opérée suivant une proportion notable dans le premier système (acide et alcool); tandis que la décomposition réciproque du second système (éther et eau) a été jugée sensiblement nulle, l'éther acétique n'exerçant encore aucune action appréciable sur le tournesol bleu.

§ II. — Pression exercée sur des systèmes liquides.

En général, on fait jouer un rôle très-important à l'influence de la pression dans les phénomènes chimiques :

c'est à elle que l'on attribue le plus communément les réactions qui se passent dans les vases scellés, soumis à la double action du temps et de la chaleur. Mais cette notion ainsi présentée est fort confuse et inexacte; elle repose sur des faits souvent mal compris et elle est susceptible de conduire à de graves erreurs. Durant le cours de plusieurs milliers d'expériences, exécutées depuis douze ans, nous avons observé et discuté bien des faits qui jettent beaucoup de jour sur cette question. C'est ainsi que nous avons montré par des expériences précises :

1° Qu'une pression de plusieurs centaines d'atmosphères n'exerce aucune influence modificatrice sur des principes liquides extrêmement altérables, tels que l'essence de térébenthine;

2° Que la température à laquelle une réaction se produit peut n'être pas changée sensiblement par des conditions de pression extrêmement variables;

3° Qu'une décomposition opérée par la chaleur (1) peut se produire également bien dans des vases ouverts et dans des vases scellés.

Ce qui joue le rôle principal dans les phénomènes qui se passent au sein des vases scellés, ce n'est pas la pression elle-même, « c'est le contact prolongé des mêmes particules » matérielles maintenues en relation sous une masse » suffisante et à une haute température (2). » Ce rôle prépondérant de la masse intervient également dans l'explication des faits signalés par MM. Babinet et Favre relativement à l'attaque du zinc par l'acide sulfurique (3), et par M. Békétoff relativement à la réduction des sels d'argent par l'hydrogène comprimé (4).

---

(1) Celle de l'acétate de soude, par exemple, et beaucoup d'autres.

(2) Voir l'exposition sommaire de nos idées sur le rôle de la pression, dans la *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 349 et 350; 1860.

(3) *Comptes rendus*, t. LI, p. 1029; 1860.

(4) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 442; 1859.

Nous avons repris encore une fois l'étude des effets dus à la pression dans le cours des présentes recherches sur les éthers. Les résultats sont ici d'autant plus intéressants, qu'ils s'appliquent directement à la plupart des expériences en vases scellés que l'on a occasion de réaliser en chimie organique. Aussi les faits que nous allons citer nous paraissent de nature à jeter une lumière plus complète sur le rôle de la pression, en montrant dans quelles conditions ce rôle est essentiel, dans quelles conditions il est insignifiant, et comment il influe sur la nature, sur la marche et sur le terme des réactions.

Dans les conditions ordinaires de l'emploi des vases clos, trois causes distinctes agissent en même temps, savoir :

1° La pression proprement dite;

2° La température;

3° La condensation plus ou moins grande de la matière qui résulte, soit de sa dilatation à l'état liquide, soit de sa réduction totale ou partielle à l'état gazeux.

Étudions d'abord l'influence de la pression proprement dite sur des systèmes liquides. Les systèmes gazeux seront l'objet d'un paragraphe séparé.

Nous avons institué deux séries d'expériences simultanées, exécutées dans des conditions identiques, à l'exception de la pression. Nous avons dû opérer à une température supérieure à la température ordinaire, pour que l'éthérification ne fût pas trop lente. Le mélange employé a été celui de l'alcool et de l'acide acétique, à équivalents égaux. On a produit la compression au moyen de la dilatation du liquide lui-même, conformément à la méthode générale décrite par l'un de nous en 1850. Voici quelques détails pratiques, destinés à une idée de cette nouvelle application de la méthode.

Première série. — Un tube de verre vert, d'une capacité de 50 centimètres environ, extrêmement épais, fermé par

un bout, effilé de l'autre, a été rempli aux trois quarts, avec un mélange formé d'alcool et d'acide acétique, à équivalents égaux; puis le tube a été scellé.

Un tube de verre semblable au précédent, et effilé de même, a subi les manipulations suivantes :

1° On l'a rempli presque entièrement avec le même mélange d'alcool et d'acide acétique;

2° On y a versé un peu de mercure;

3° On y a introduit un long tube filiforme, aussi cylindrique que possible, fermé par un bout, ouvert par l'autre bout, rempli d'air. La pointe ouverte de ce tube filiforme a été plongée dans le mercure que l'on venait d'introduire dans le gros tube; pour l'y maintenir plongée d'une manière stable, on avait eu la précaution de lester le petit tube en enroulant autour de son extrémité inférieure un petit fil de platine. Ce tube, ainsi disposé, pouvait servir de manomètre. Sa longueur était égale à 200 millimètres environ;

4° On a enlevé une certaine quantité du liquide contenu dans la partie effilée du gros tube de verre vert : cette quantité, d'ailleurs fort petite, correspondait à peu près et par estimation, à la dilatation du liquide pendant une cinquantaine de degrés;

5° On a enfin scellé le gros tube de verre vert à la lampe, en étranglant la partie effilée.

Cela fait, les deux tubes de verre vert, l'un rempli aux trois quarts et sans manomètre, l'autre rempli presque complétement et pourvu d'un manomètre, ont été placés à côté l'un de l'autre dans un vase à précipité en verre de Bohême, de 1 litre environ, rempli d'eau. On a chauffé lentement; le liquide s'est dilaté dans les deux tubes. Il s'est dilaté librement dans l'un, pendant toute la durée de l'expérience. L'autre tube, au contraire, à partir d'une certaine température, s'est trouvé complétement rempli par le liquide dilaté; la petite quantité d'air que ce tube renfer-

mait en dehors du manomètre s'est dissoute dans le liquide qui a rempli le tube complétement. Comme l'on continuait à élever la température, une certaine compression intérieure s'est établie, par suite de la tendance du liquide échauffé à se dilater. Pour mesurer approximativement cette compression, il suffisait de projeter le manomètre intérieur sur une règle divisée en millimètres, de lire la longueur occupée sur cette règle par la colonne du manomètre, et de comparer cette longueur avec celle que la même colonne d'air occupait au commencement de l'expérience. L'approximation ainsi obtenue suffit dans des expériences de cette nature. Quand la compression s'est trouvée portée vers 50 à 60 atmosphères, on a maintenu la température constante : elle était égale à 86°. Au bout d'une heure un quart, on a enlevé les tubes du bain-marie ; on a ouvert leur pointe, dès qu'ils ont commencé à se refroidir (1).

A l'aide d'un tube effilé on a prélevé une certaine quantité du liquide contenu dans chaque tube de verre vert, on l'a pesée et titrée. Cela fait, au moyen du liquide contenu dans le tube rempli aux trois quarts, on a remplacé le liquide qui avait été prélevé dans l'autre tube pour l'analyse, et on a scellé de nouveau les deux tubes.

On les a chauffés une seconde fois, de façon à reproduire dans le tube pourvu d'un manomètre la même pression que durant la première période de l'expérience. Ce résultat a été atteint à 84°. On a maintenu la température constante pendant 2 heures, puis on a arrêté l'expérience et dosé l'acide dans les deux tubes.

Voici les nombres obtenus :

---

(1) Si l'on veut se servir du même tube pour une nouvelle expérience, il faut ouvrir la pointe, avant que le retrait du liquide ait déterminé la production du vide dans le tube à compression ; autrement le petit manomètre laisserait échapper une certaine quantité d'air et se trouverait faussé.

TABLEAU XXVII. — *Acide acétique et alcool : influence de la pression.*

NATURE du mélange.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	NON COMPRIMÉ.	COMPRIMÉ à 50 atmosphères envir
Acide acétique et alcool à équivalents égaux.	86°	1h.15m	5,9	5,6
	86 et 84°	3.15	12,8	12,6

Ces nombres montrent que la pression n'exerce qu'une influence nulle ou extrêmement faible. En effet, la différence des deux résultats ne dépasse pas la limite d'erreur des expériences. Or la différence des pressions est énorme : car dans l'un des tubes la pression ne dépassait pas la tension de vapeur du système, c'est-à-dire 1 atmosphère; tandis que dans l'autre tube elle était cinquante fois aussi grande.

Seconde série. — Pour acquérir une certitude plus grande à cet égard, nous avons institué l'expérience suivante, où la combinaison a été poussée beaucoup plus loin. Bien que les conditions de température et de pression aient été moins constantes que la première fois, l'expérience n'est pas moins concluante, parce que lesdites conditions étaient exactement les mêmes pour les deux tubes.

TABLEAU XXVIII. — *Acide acétique et alcool : influence de la pression.*

NATURE du mélange.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	NON COMPRIMÉ	PRESSION comprise entre 50 et 100 atmosphères pendant toute la durée de l'expérience.
Acide acétique et alcool à équivalents égaux.	Au voisinage de 63°.	Entre 30 et 25 heures.	49,4	48,7

Dans ce cas, comme dans le précédent, l'influence de la pression se montre extrêmement faible, quoique toujours de même sens.

Ces expériences, tout à fait décisives, sont en outre d'accord avec des considérations d'un autre ordre, tirées de la comparaison de divers résultats.

C'est ainsi que l'on peut encore reconnaître que l'influence de la pression sur la limite du phénomène est négligeable en constatant, comme nous le ferons ailleurs, que cette limite est la même pour des éthers dont la volatilité est très-différente, tels que l'éther méthylacétique, qui bout à 58°, et l'éther amylsuccinique, qui bout au voisinage de 300°. Si l'on produit ces éthers dans des tubes chauffés à 180 et à 200°, la pression développée dans ces tubes est évidemment très-dissemblable.

Le même argument se déduit de certains faits relatifs à la vitesse de combinaison : en effet, nous montrerons que les éthers formés par l'union de l'acide acétique avec les alcools éthylique, amylique, éthalique, se forment sensiblement avec la même vitesse : or les tensions de vapeur des trois systèmes éthylacétique, amylacétique, éthalacétique sont très-différentes.

En résumé, la pression agissant sur des systèmes liquides et dans des espaces remplis complétement, ou à peu près, n'exerce pas d'influence sensible.

§ III. — Homogénéité.

Il est maintenant nécessaire d'examiner une autre condition de nos expériences, laquelle joue un grand rôle dans l'étude des systèmes gazeux : il s'agit de l'homogénéité des systèmes.

En principe, nous opérons toujours sur un système homogène, et qui demeure tel pendant toute la durée des expériences, sans qu'aucune séparation s'opère à ses dépens d'une manière transitoire ou permanente : les seuls chan-

gements qui surviennent sont relatifs à l'état variable de combinaison entre les éléments du mélange. C'est là la condition fondamentale qui donne aux réactions leur principal intérêt, puisqu'elle n'entraîne pas ici, comme d'ordinaire en chimie minérale, une réaction immédiate et qui est déjà devenue complète, presque au moment où elle commence à se manifester.

La condition d'homogénéité ne peut être remplie que dans deux circonstances :

1° Dans un système liquide au sein duquel toutes les substances sont en dissolution parfaite et demeurent dans cet état pendant toute la durée des expériences ;

2° Dans un système gazeux et demeurant tel.

Mais comme ces conditions, la dernière surtout, ne peuvent être remplies sans restriction que dans un certain nombre de cas, il s'agit maintenant d'examiner quelles circonstances peuvent troubler cette homogénéité, soit d'une façon transitoire, soit d'une façon permanente, et quelle influence lesdites circonstances peuvent exercer sur la marche et sur le terme de la réaction.

Trois circonstances peuvent empêcher l'homogénéité d'un système dès le début, ou la détruire au bout d'un certain temps, alors qu'elle existait au début ; ce sont :

1° L'état solide, initial ou final, de quelqu'un des composants du système ;

2° L'état gazeux de quelqu'un des composants dans les conditions de l'expérience ;

3° L'état liquide du système, accompagné de l'insolubilité totale ou partielle de quelqu'un des composants, liquide également.

Il est bien entendu d'ailleurs que nous parlons seulement des expériences exécutées dans des vases scellés et maintenus dans toutes leurs parties à une température identique ; autrement l'élimination des produits les plus volatils se ferait peu à peu, suivant le sens prévu par les lois de Ber-

thollet, c'est-à-dire des parties les plus chaudes vers les parties les plus froides. Par suite le système, en chacun des points du vase, changerait continuellement de composition.

Entrons dans une discussion détaillée.

1° *État solide, dans les conditions de l'expérience.*

(*a*) L'un des corps réagissants peut être solide, l'autre étant liquide, et le corps solide peut être absolument insoluble dans le liquide, comme il arrive avec l'acide stéarique et la glycérine, lorsqu'on opère à froid. Dans cette circonstance, l'action commence, comme l'expérience le prouve; mais cette action est extrêmement lente et s'arrête presque au début, en raison de l'absence de renouvellement des surfaces en contact.

(*b*) Quant à la réaction réciproque de deux solides, nous nous bornerons à la signaler comme possible; elle serait évidemment entravée bien davantage encore par l'absence de renouvellement des surfaces, à moins d'opérer sur des corps pulvérisés, ou sur des corps susceptibles d'éprouver un commencement de ramollissement. Dans ce cas on se rapprocherait des systèmes (*a*) et (*c*).

(*c*) Si le corps solide est soluble partiellement dans le liquide, ce qui arrive avec l'alcool et l'acide tartrique ou l'acide citrique, par exemple, alors l'action aura lieu. Seulement elle marchera avec plus de lenteur et moins de régularité que dans un système homogène, puisque le système pondéral qui est en réaction effective change incessamment. Quant au terme de l'action, deux cas doivent être distingués :

(1). L'acide est assez soluble pour que la proportion non combinée, laquelle va sans cesse en diminuant, au moins jusqu'à une certaine limite, finisse par entrer entièrement en dissolution dans le système. Le défaut d'homogénéité est ici transitoire : à partir d'un certain moment, nous ren-

trons dans les conditions normales. C'est ce qui arrive avec les acides tartrique ou citrique et l'alcool à 140°. Ces acides finissent par se dissoudre entièrement, et la limite de l'action devient alors la même qu'avec les autres acides. Dans ce cas, on peut déterminer la limite avec la même certitude que dans les autres cas; mais on ne saurait étudier la marche comparative de la combinaison.

(2). L'acide ne se dissout entièrement à aucun moment de l'expérience. Nous n'avons aucun fait direct à citer ici; mais il y a une expérience réciproque qui semble prouver que le résultat est troublé, car elle manifeste l'influence exercée par la séparation sous forme solide de l'un des produits de la réaction. Il s'agit de la décomposition de l'éther oxalique par les traces d'humidité qu'apporte l'atmosphère. Il suffit d'abandonner à lui-même un flacon d'éther oxalique mal bouché, pour voir bientôt apparaître des cristaux d'acide oxalique.

Or la quantité de cet acide qui prend ainsi naissance est évidemment hors de proportion avec la quantité d'acide acétique que ferait apparaître le même poids d'eau agissant sur l'éther acétique. C'est que l'insolubilité de l'acide oxalique dans le milieu où il se forme intervient pour rendre plus facile la production de cet acide.

2° *État gazeux partiel, dans les conditions de l'expérience.*

Dans les systèmes qui ont été expérimentés à la température ordinaire, l'état gazeux d'une partie du système était toujours négligeable.

Mais, au contraire, dans les expériences opérées à 100° et surtout à 200°, une partie plus ou moins considérable des systèmes peut prendre l'état gazeux. C'est là une cause perturbatrice que l'on ne peut guère éviter complétement; cependant on en atténue l'influence en grande partie, en réduisant les espaces vides, autant que le permet la dilata-

tion sous forme liquide des corps qu'ils doivent renfermer. Dans ces conditions, la séparation sous forme gazeuse d'une partie des éléments du système n'exerce qu'une influence négligeable à 100°, et même à 200°.

Il en sera autrement si les espaces vides représentent un grand nombre de fois le volume de la partie liquide; de là résulte une double perturbation. D'abord une partie du système prend l'état gazeux; ce qui tend à ralentir l'action et à en reculer le terme, comme on le dira ailleurs. En outre, la composition de la partie gazeuse n'est jamais exactement la même que celle de la partie liquide : l'eau et les composants les plus volatils tendent à dominer dans la partie volatilisée; ce qui détruit l'homogénéité du système et peut troubler la marche des réactions et l'état final d'équilibre.

C'est ainsi qu'en opérant avec un mélange d'éthal et d'acide stéarique, à équivalents égaux, chauffés à 200°, dans un tube dont la capacité intérieure représentait 50 fois le volume du mélange, la proportion éthérifiée s'est élevée à 88 centièmes. Mais, dans cette circonstance, les conditions perturbatrices avaient été exagérées à dessein, et toutes dirigées vers l'élimination de l'eau, c'est-à-dire d'un seul des composants du système, ; ce qui nous rapprochait des conditions d'un système non enfermé dans un vase scellé et ce qui tendait à augmenter la proportion de l'éther neutre.

Cependant, si l'on n'exagère pas les conditions perturbatrices, l'expérience prouve qu'il est permis de faire varier les espaces vides dans un rapport notable, sans modifier bien sensiblement la marche ou la limite de la combinaison. C'est ainsi qu'avec des vases renfermant de l'alcool et de l'acide acétique, on peut porter l'espace vide jusqu'à 4 fois et même jusqu'à 7 fois le volume que la partie liquide occupe à la température ordinaire, sans altérer sensiblement la limite de la combinaison.

Voici quelques expériences à l'appui de cet énoncé :

Tableau XXIX. — *Acide acétique et alcool, état gazeux partiel.*

NATURE du mélange.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	POIDS du mélange contenu dans 10 centimètr. cubes du tube scellé.	QUANTITÉ d'ac. éthérifié.
Alcool et acide acétique à équivalents égaux.	200°	22 heures.	gr 1,22	66,4
»	»	22 heures.	1,88	66,2
»	»	10 heures.	3,8	65,2

3° *État liquide de l'un des composants, insoluble dans un système liquide.*

C'est ce qui se présente, par exemple, lorsqu'on fait réagir l'acide stéarique sur l'alcool : l'eau, insoluble dans l'éther stéarique formé, finira par se séparer à un certain moment de l'expérience. Cette cause perturbatrice paraît agir de deux manières, en reculant la limite de la combinaison et en ralentissant l'action, deux effets qui se rencontrent souvent en même temps.

L'action de la glycérine sur l'acide stéarique, à 200° et à 100°, s'exerce sur un système dans lequel les deux composants primitifs sont liquides et insolubles l'un dans l'autre dès le début ; les composants consécutifs, c'est-à-dire l'eau et la stéarine, demeurent également séparés durant tout le cours de l'expérience, l'eau se mêlant avec la glycérine non combinée et la stéarine se mêlant avec l'excès d'acide stéarique.

C'est pourquoi, si l'on opère à 100°, on observe un grand ralentissement.

Ce n'est pas tout d'ailleurs : à 200°, l'eau prend l'état gazeux, en proportion plus ou moins considérable, et sa séparation sous cette forme intervient comme nouvelle

cause perturbatrice, dont l'effet s'ajoute à la première.

La réaction de l'eau sur l'éther benzoïque pourrait encore être citée ici; mais l'insolubilité réciproque que ces deux corps manifestent, à froid comme à 100°, ne semble pas persister à 200°, au moins dans tous les cas; à cette température, les tubes présentent souvent à la vue un contenu parfaitement homogène.

Enfin nous avons cherché à déterminer l'influence d'une insolubilité partielle, coïncidant avec l'état liquide de l'un des composants. Dans ce but, nous avons employé un système de corps partiellement solubles les uns dans les autres, savoir, l'acide benzoïque, l'eau et l'alcool, et nous avons fait varier leurs proportions par degrés très-rapprochés, de façon à passer peu à peu de l'état de solution parfaite à l'état de solution incomplète. Nous nous sommes bornés à déterminer la limite de la combinaison, en maintenant les systèmes à 200° pendant un temps suffisant : il s'agissait de voir si cette limite présenterait un saut brusque, au moment où l'insolubilité apparaissait.

Voici la série :

Tableau XXX. — *Acide benzoïque, alcool et eau.*

NATURE DES SYSTÈMES.			ÉTAT DU SYSTÈME.	PROPORTION d'acide éthérifié
Eau.	Acide benzoïque.	Alcool.		
4 équiv.	1 équiv.	2,0 équiv	Non homogène à froid.	36,8
4 »	1 »	2,2 »	Non homogène.	34,1
4 »	1 »	2,6 »	Non homogène.	30,8
4 »	1 »	2,7 »	Homogène.	29,1
4 »	1 »	2,8 »	Homogène.	27,9
4 »	1 »	3,0 »	Homogène.	26,9

Il résulte de cette série que l'état de dissolution ou de non dissolution initiale n'influe pas d'une manière sensible

sur l'accroissement progressif de la quantité limite éthérifiée, en présence d'une proportion croissante d'alcool.

Cependant il faut ajouter que ces résultats ne sont pas aussi caractéristiques qu'ils pourraient le sembler au premier aspect : en effet, la solution devient très-probablement complète dans le cours de l'expérience, par suite de l'élévation de la température.

Somme toute, l'influence due à la condition d'insolubilité d'un liquide dans un liquide nous a paru s'exercer, dans la plupart des cas, sur la vitesse des phénomènes, plutôt que sur leur limite; ceci s'applique surtout aux cas dans lesquels l'insolubilité n'est pas absolue, et cesse d'exister à 200°, en tout ou en partie. De plus, la tension de la vapeur des corps mis en expérience suffit le plus souvent pour régulariser les réactions dans les systèmes formés par deux couches liquides superposées, parce qu'elle détermine des mouvements continuels dans la masse, sous l'influence des plus légères variations de température : d'où résulte le mélange incessant des deux couches; elles se trouvent ainsi placées dans des conditions analogues à celles de la dissolution.

§ IV. — État gazeux.

Les résultats numériques consignés dans le § I ont précisé le sens des effets dus à l'intervention de la température dans la durée des réactions; mais la valeur de ces nombres est essentiellement relative aux systèmes liquides. Il est facile, en effet, de faire varier presque à l'infini la durée des mêmes réactions, sans modifier en quoi que ce soit les conditions de température ou la composition des mélanges. Pour y parvenir, il suffit d'augmenter convenablement le volume de l'espace clos, au sein duquel s'opère la combinaison ou la décomposition, de façon à réduire à l'état gazeux les substances sur lesquelles on opère. Quelques exemples feront clairement saisir l'importance de l'état gazeux; en les ex-

posant, nous supposerons, pour plus de clarté, que tous les mélanges ont été ramenés par le calcul au poids de 1 gramme, et nous exprimerons en centimètres cubes le volume correspondant de l'espace clos, pour chaque essai.

Nous examinerons successivement :

1° Un système formé d'acide et d'alcool, sous la forme liquide et sous la forme gazeuse;

2° Le système réciproque, formé d'éther neutre et d'eau, sous la forme liquide et sous la forme gazeuze;

3° Deux systèmes gazeux, formés d'acide et d'alcool, inégalement dilatés;

4° Les systèmes gazeux réciproques, formés d'éther neutre et d'eau;

5° Des systèmes gazeux comparés entre eux et aux systèmes liquides, au point de vue de la limite.

1° Voici d'abord une série destinée à comparer la combinaison d'un acide et d'un alcool, opérée dans un système liquide, avec cette même combinaison, opérée dans un système gazeux.

Tableau XXXI. — *Systèmes formés par 1 équivalent d'acide acétique et 1 équivalent d'alcool.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME occupé par 1 gramme.	PROPORTION d'acide éthérifié.
200°	10 heures.	2,6 cc	65,2
200	10 heures.	1351,0	10,0

Dans cette série, le premier système, celui dont le volume était réduit à 2,6 centimètres cubes, avait atteint à peu près la limite d'équilibre stable, puisque la proportion d'acide éthérifié était égale à 65,2. Il est d'ailleurs facile de s'assurer *de visu* que ce système à 200° conserve en grande par-

tie l'état liquide. Le second système, au contraire, placé dans des conditions de durée et de température absolument identiques, avait été dilaté de manière à prendre l'état gazeux et à occuper un volume égal à 1351 centimètres cubes, c'est-à-dire 500 fois le volume du premier système. Or, dans ce second système, il s'était produit seulement 10 pour 100 d'éther acétique, moins du sixième de la proportion précédente. Le second système était d'ailleurs demeuré extrêmement loin de la limite d'équilibre qu'il aurait pu atteindre, à la suite d'un contact plus prolongé; car cette limite est située notablement au dela de 70 centièmes. En raison de cette dernière circonstance, le ralentissement réel de l'action est plus considérable encore que ne l'indiquerait le rapport des deux nombres 65 et 10. En effet, on a vu que les réactions sont bien plus rapides au début que vers la fin de la combinaison : le nombre 10 répond donc au début de la réaction, dans le second système, et il est atteint pendant la période durant laquelle la réaction doit être la plus rapide; tandis que le nombre 65, dans le premier système, représente l'effet de la vitesse moyenne de combinaison, puisqu'il répond presque à la totalité d'acide éthérifiable.

Pour réaliser des conditions de dilatation aussi grandes que celles qui viennent d'être signalées, voici comment nous opérons : nous pesons séparément l'acide et l'alcool dans de petites ampoules à pointes effilées et scellées à la lampe; les ampoules sont introduites dans un grand matras ou dans un tube de verre de fort diamètre, dont la capacité égale un $\frac{1}{2}$ litre à 1 litre; le col du vase est ensuite étiré à la lampe. On fait le vide dans ce vase, on en scelle le col, puis on casse par une légère secousse la pointe des ampoules, de façon à permettre au liquide de se répandre dans le vase. Le matras est alors placé dans un bain d'huile et lesté à l'aide d'un système analogue à celui que l'on emploie pour les ballons destinés à déterminer une densité

de vapeur. Les tubes et les ballons que l'on veut étudier comparativement sont chauffés simultanément dans le même bain d'huile.

2° Donnons maintenant une série pour démontrer le ralentissement produit par la même cause, c'est-à-dire par l'état gazeux, durant l'action réciproque, celle de l'eau sur l'éther acétique.

TABLEAU XXXII. — *Systèmes formés par* 1 *équivalent d'éther acétique et* 2 *équivalents d'eau.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME occupé par 1 gramme.	PROPORTION d'éther décomposé.
200	$\frac{1}{2}$ heure.	2,3 cc	11,5
200	142 heures.	476,0	Insensible.

Ici encore le premier système, lequel demeure à peu près complétement liquide, donne lieu à une réaction bien plus rapide que le deuxième système, lequel est complétement gazeux. Entre le premier et le deuxième système, formés tous deux d'eau et d'éther acétique, la différence est même bien plus tranchée que celles des systèmes réciproques, formés d'alcool et d'acide acétique. En effet, au bout d'une demi-heure, la réaction du système liquide, formé d'éther et d'eau, arrive presque au tiers de sa course totale (la limite étant représentée par 33,5 environ d'éther décomposé). Au contraire, dans le système gazeux formé d'éther et d'eau, la réaction n'est pas encore commencée en proportion sensible, au bout de cent quarante-deux heures. Or, dans le système gazeux formé d'alcool et d'acide, dix heures avaient suffi pour combiner 10 centièmes.

Remarquons encore que ce dernier fait vient à l'appui de ce qui a été dit, p. 39, sur la décomposition des éthers par l'eau, en tant que plus lente que leur formation; il est

d'autant plus décisif, qu'il s'agit, dans les deux cas, d'un système gazeux et homogène.

Quoi qu'il en soit, il résulte des expériences précédentes et de diverses autres du même genre qu'un système pondéral déterminé, de l'ordre de ceux sur lesquels nous opérons, étant réduit à l'état gazeux, donne lieu à une réaction bien plus lente que le même système pris sous forme liquide.

3° Voici une autre série qui prouve que, dans un même système gazeux, l'action est d'autant plus lente que le système est plus dilaté.

TABLEAU XXXIII. — *Systèmes formés par 1 équivalent d'acide et 1 équivalent d'alcool.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME occupé par 1 gramme.	PROPORTION d'acide éthérifié.
200°	208 heures.	555cc	47,8
200	458 heures.	1562	49,0

La proportion éthérifiée est à peu près la même dans les deux cas, et cependant la durée de l'action a été plus que doublée dans le second cas. Il a suffi, pour obtenir ce résultat, de tripler le volume gazeux du second mélange.

Il est important de faire remarquer en outre que, malgré la haute température employée dans ces expériences et malgré leur durée prolongée pendant un si grand nombre d'heures, la combinaison était loin d'avoir atteint sa limite définitive; car cette limite est située au delà de 70, et probablement même au delà de 80 centièmes, comme on l'établira ailleurs.

4° Passons à une série réciproque de la précédente, c'est-à-dire effectuée sur un mélange d'éther acétique et d'eau.

TABLEAU XXXIV. — *Système formé par 1 équivalent d'éther acétique et 2 équivalents d'eau.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME occupé par 1 gramme.	PROPORTION d'éther décomposé.
200°	½ heure.	20 cc	0,5
200	142 heures.	4,6	Insensible.

Ici encore l'action a marché plus vite dans le système le plus condensé. Il est permis d'ailleurs d'assimiler les deux systèmes à des systèmes gazeux. La chose n'est pas douteuse pour le premier; quant au second, d'après divers faits et calculs qu'il serait trop long d'indiquer ici, il est probable qu'il est presque complétement gazeux (1).

5° Pour achever de caractériser les effets de l'état gazeux, nous ajouterons que cet état a pour effet de reculer la limite qui répond à l'équilibre définitif. Nous nous bornerons, quant à présent, à citer une seule série pour démontrer qu'il en est ainsi, nous réservant de revenir ailleurs avec détails sur ce fait capital.

(1) Il suffit d'admettre que le système est réduit complétement en vapeur, à 200°, sous une pression de 20 à 25 atmosphères, avec une densité égale à 1 ½ fois la densité théorique. Or la tension de l'éther acétique à 200° peut être évaluée à 27 atmosphères; celle de l'eau à 15 atmosphères. Les volumes des deux vapeurs étant égaux, puisqu'elles sont prises à poids équivalents, la tension moyenne du système peut être regardée comme supérieure à 20 atmosphères. D'ailleurs les vapeurs produites sous une pareille tension doivent avoir une densité très-supérieure à la densité théorique. On peut donc admettre que le système d'éther acétique et d'eau, porté à 200° dans un espace exprimé par un nombre de centimètres cubes égal à 20 fois le nombre de grammes qui exprime son poids, est presque entièrement gazeux.

TABLEAU XXXV. — *Influence de l'état gazeux sur la limite.*

NATURE du mélange.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME occupé par 1 gramme.	PROPORTION d'acide éthérifié.
1 équiv. acide acétiq. + 1 équiv. alcool.	200°	22 heures.	cc 5,4	66,4
	200	77 heures.	37,0	72,3
	200	77 heures.	53,0	76,0
1 équiv. éther acétiq. + 2 HO.	200	77 heures.	35,0	72,7
	200	77 heures.	62,0	78,4

On voit que la limite a été reculée du huitième environ de sa valeur, par l'effet de la dilatation du système, portée dans le deuxième cas au septuple de ce qu'elle est dans le premier. Elle a été reculée du sixième, par l'effet d'une dilatation décuple, et du cinquième, par une dilatation douze fois aussi grande. Or le premier système, en grande partie liquide, s'est arrêté à la limite relative à l'état liquide; tandis que les quatre derniers systèmes, complétement gazeux à 200°, sont arrivés à un état de combinaison plus avancée.

En résumé, 1° *l'état gazeux détermine un ralentissement de l'action chimique,* soit qu'il s'agisse de la combinaison des acides avec les alcools, soit qu'il s'agisse de la décomposition réciproque des éthers par l'eau.

2° *Ce ralentissement croît avec la dilatation* des systèmes mis en expérience.

Enfin, 3° *dans un système gazeux, la formation d'un éther neutre va plus loin que dans le même système liquide.*

Abordons maintenant l'explication de ces résultats. Deux causes peuvent les produire :

1° La pression;

2° La condensation inégale de la matière.

Il faut isoler ces deux causes pour les discuter séparément.

En ce qui touche la pression pure, nous avons vu qu'une pression de 50 à 100 atmosphères, agissant sur un système liquide, n'exerce pas une influence bien sensible sur la combinaison.

Nous allons maintenant citer une expérience pour montrer que si l'on fait varier le volume gazeux, la pression demeurant constante, le ralentissement dans la combinaison se produit avec les mêmes caractères qui viennent d'être définis.

Reportons-nous à l'un des faits cités plus haut, dans lequel la volatilisation était presque totale, sans cependant pouvoir être regardée comme complète, et comparons-le à une expérience faite à la même température, pendant le même temps, mais au sein d'un espace vide bien moins considérable.

TABLEAU XXXVI. — *1 équivalent d'éther acétique et 2 équivalents d'eau.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME occupé par 1 gramme.	PROPORTION d'éther décomposé.
200°	½ heure.	20,0 cc	0,5
200	½ heure.	2,3	11,5

Il résulte de ces données que les deux systèmes renferment un excès de liquide, mais avec un espace vide, ou plutôt rempli de vapeur, extrêmement inégal. Dans le second système, la dilatation a dû doubler environ le volume du liquide ; le volume occupé par la partie gazeuse est donc très-minime. Tandis que dans le premier système, la presque totalité a pris l'état gazeux, sauf une petite quantité qui a dû demeurer liquide.

D'où il suit que, dans les deux essais en question, la

tension gazeuse était à peu près la même, mais que le volume de la partie gazeuse était très-différent. Le ralentissement observé ne dépend donc pas de la différence des pressions, mais de celle des volumes.

Une démonstration du même genre s'applique à l'accroissement de la proportion maximum qui limite l'éthérification. Voici, entre autres, une expérience qui le prouve :

Tableau XXXVII. — *Influence d'un état gazeux partiel sur la limite.*

NATURE DU MÉLANGE.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME occupé par 1 gramme.	PROPORTION d'acide éthérifié (limite).
1 équiv. alcool amylique. 1 équiv. alcool acétique.	210°	43 heures.	cc 2,8	68,2
id.	210	43 heures.	13,3	72,4

Ici l'on ne saurait admettre qu'il y ait vaporisation totale, ni dans le premier ni dans le deuxième cas, parce que la tension de l'alcool anylique à 200° n'est pas suffisante. Dès lors la pression ou tension de vapeur des deux systèmes est la même. Ce qui diffère, c'est le volume gazeux de la partie vaporisée : or la limite s'est élevée, en même temps que ce volume gazeux.

§ V. — État de dissolution dans un menstrue étranger à la réaction.

Au lieu de faire varier le volume occupé par un poids donné de matière, en le réduisant à l'état gazeux, on peut encore le faire varier à l'aide d'un dissolvant qui n'intervient pas dans la réaction. Bien que ce procédé donne lieu à des résultats moins concluants, parce que le dissolvant exerce une action de présence qui modifie la réaction, cependant nous croyons utile de citer les résultats obtenus : ils ont

une signification analogue aux précédents, du moins en ce qui touche le ralentissement de l'action chimique.

Nous avons opéré avec deux dissolvants, l'éther anhydre (1) et la benzine cristallisable.

La benzine est sans action sur les acides organiques; l'éther anhydre n'exerce sur eux aucune réaction, soit à la température ordinaire, soit même à 100°.

1. *Benzine.* — Voici les résultats, comparés à ceux d'un système normal, formé d'alcool et d'acide acétique :

Mélange avec benzine.

	gr
Acide acétique (1 équiv.)........	5,54
Alcool (1 équiv.)...............	4,34
Benzine.....................	33,25

Le rapport est approximativement celui de 4 volumes de benzine pour 1 volume du mélange d'alcool et d'acide.

On a opéré simultanément sur un mélange d'alcool et d'acide acétique à équivalents égaux. Les deux mélanges ont été chauffés à 100°, dans des conditions absolument identiques.

TABLEAU XXXVIII. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	MÉLANGE NORMAL. — Proportion d'acide éthérifié.	MÉLANGE DISSOUS dans 4 v. de benzine. — Proportion éthérifiée.
100°	4 heures.	25,8	16,6
	15 heures.	47,4	24,9

On voit que la dilatation du mélange éthérifiable, dis-

(1) Déshydraté complétement par la baryte.

tendu au sein d'un dissolvant, a ralenti l'action dans une proportion considérable. On n'a pas pu poursuivre l'expérience comparative plus loin, sans que les conditions fussent modifiées; parce que l'eau produite dans la réaction a commencé à se séparer du système au bout de quinze heures.

Cependant, malgré cette complication, qui détruit l'homogénéité, on a continué. Au bout de quatre-vingt-trois heures, à 100°, on a trouvé :

Dans le mélange normal.......	60,6	d'acide éthérifié,
Dans le mélange avec benzine...	60,8	—

identité de résultat qui a paru assez singulière pour être signalée.

2. *Éther.* — L'éther anhydre ne donne pas lieu à la même complication que la benzine : les systèmes dans lesquels il joue le rôle de dissolvant demeurent homogènes jusqu'au bout. On l'a employé comme dissolvant suivant deux proportions différentes.

Premier mélange (5 *volumes d'éther*).

Acide acétique (1 équiv.)........	5,54 gr
Alcool (1 équiv.)...............	4,34
Éther.........................	36,26

Deuxième mélange (12 ½ *volumes d'éther*).

Acide acétique (1 équiv.)........	5,54 gr
Alcool (1 équiv.)...............	4,34
Éther.........................	99,30

Les pesées nécessaires pour effectuer les dosages qui suivent, doivent être faites dans de petits flacons, pour éviter l'évaporation de l'éther.

Les expériences ont été faites à 100°, simultanément avec celles relatives à la benzine.

TABLEAU XXXIX. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	MÉLANGE NORMAL. — Proportion éthérifiée	MÉLANGE DISSOUS DANS L'ÉTHER. 5 volumes. Proportion éthérifiée	12 volumes et demi. Proportion éthérifiée
100°	15 heures	47,4	5,9	non dosable.
	32 heures	55,7	19,3	8,3
	83 heures	60,6	29,9	13,8
	500 heures	66,5 (1)	60,4	»

(1) Conclu par voie de comparaison.

Ce tableau donne lieu à plusieurs remarques :

1° La dilution a ralenti extrêmement la combinaison, et cela d'autant plus que la dilution a été plus considérable. Ce ralentissement est tel, que nous avons dû renoncer à atteindre la limite de la combinaison, malgré le désir que nous avions d'abord de la déterminer.

2° Avec une solution éthérée, l'action commence lentement, s'accélère, puis se ralentit, comme cela résulte des nombres suivants :

TABLEAU XL. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, dissous dans l'éther.*

INTERVALLE.	DURÉE.	PROPORTION MOYENNE COMBINÉE en une heure durant chaque intervalle. 1er mél. éthéré (5 v).	2e mél. (12 v. et demi).
Depuis le début.	15 heures.	0,35	non dosable.
De la 15e à la 32e.	17 heures.	0,83	0,49
De la 32e à la 83e.	51 heures.	0,21	0,10

Ce fait d'une accélération initiale n'est pas sans analogue dans nos expériences. En effet nous avons déjà remarqué une accélération entre 6° et 9°; elle a été sensible avec le mélange normal, bien plus marquée avec le mélange d'alcool et d'acide valérique, lequel s'éthérifie plus lentement que celui d'alcool et d'acide acétique. Cette accélération initiale semble donc constituer un caractère assez général de ce genre de réactions. Ce caractère se manifeste principalement lorsque la combinaison est suffisamment ralentie. Nous le retrouverons encore dans les réactions du mélange normal, opérées en présence d'une certaine proportion d'eau.

3° L'éther ralentit l'action dans une proportion plus forte que la benzine. A la vérité, le premier mélange éthéré est un peu plus dilué que le mélange benziné, dans le rapport de 6 : 5. Mais la marche du premier mélange éthéré est tellement plus lente que celle du mélange benziné, que nous regardons cette conclusion comme autorisée.

Ceci montre que chaque dissolvant joue un rôle spécial pour modifier la réaction qui s'exerce dans son sein et à laquelle il ne concourt pas par ses éléments : c'est une action de présence dans toute sa simplicité.

4° La marche du phénomène ne présente aucune relation simple avec la pression exercée sur le système. En effet, l'éther à 100° exerce, par suite de sa tension, une pression bien supérieure à celle qu'exerce la benzine; il n'est pas jusqu'à celle-ci qui ne tende déjà à accroître la pression du système d'alcool et d'acide acétique : cependant la benzine retarde la combinaison notablement et l'éther la retarde beaucoup plus encore que ne le fait la benzine.

Parmi les conséquences que l'on peut tirer de ces faits, au point de vue des applications, il en est une qu'il importe de signaler spécialement : c'est que l'éthérification est entravée et ralentie par l'emploi des dissolvants neutres étran-

gers à la réaction. Il faut donc opérer l'éthérification directement, toutes les fois que la chose est possible.

D'après cet ensemble de faits concordants et relatifs :

1° A des systèmes liquides comprimés, comparés à des systèmes semblables non comprimés;

2° A des systèmes liquides, comparés à des systèmes complétement gazeux;

3° A des systèmes en partie liquides, en partie gazeux, mais dans lesquels le rapport entre les deux portions varie;

4° A des systèmes dans lesquels les corps réagissants sont répartis au sein d'un dissolvant;

Nous sommes conduits à attribuer les principaux effets observés à la condensation inégale de la matière dans les systèmes mis en expérience.

La pression ne joue pas un rôle direct dans ces phénomènes; lorsqu'elle agit, c'est principalement en faisant varier les distances intermoléculaires. S'exerce-t-elle sur un liquide, la pression, même quand elle s'élève à 50 ou 100 atmosphères, ne condense la matière que d'une fraction très-faible de son volume primitif; elle ne diminue donc les distances intermoléculaires que dans une proportion insensible. Aussi, dans ce cas, ses effets sont-ils à peu près négligeables.

Au contraire, si la pression agit sur un système gazeux, elle fait varier considérablement la distance des molécules et exerce ainsi une influence indirecte sur la réaction. C'est donc cette distance des molécules qui domine toute la question : l'importance que nous lui attribuons est conforme aux notions fondamentales de la chimie. L'expérience prouve que dans l'éthérification la variation de cette distance exerce deux rôles. D'une part l'action est d'autant plus lente, que l'écartement des molécules

est plus grand : ceci est facile à comprendre. Mais l'autre effet est plus inattendu : l'écartement des molécules permet à la combinaison d'un acide et d'un alcool d'atteindre une proportion maximum qui va croissant avec la distance intermoléculaire.

§ VI. — Nature spécifique des corps. — Formation et décomposition des éthers qui résultent de la combinaison de divers acides avec un même alcool, et de divers alcools avec un même acide.

On sait depuis longtemps que certains acides présentent des aptitudes diverses à l'éthérification, et que certains éthers réciproquement résistent avec une énergie inégale à l'action de l'eau et à celle des alcalis; mais cette notion est demeurée fort vague, et l'on ne saurait conclure de l'énoncé des faits assez peu précis sur lesquels elle s'appuie, quelle est sa signification véritable, dans quelles limites il est permis de s'en servir, soit pour prévoir la vitesse des réactions, soit pour calculer les proportions pondérales qui correspondent à l'état d'équilibre. Nous ne traiterons à présent que la première des deux questions que nous venons de poser : la seconde rentre dans le cadre d'une autre partie de nos recherches (1). Nous rappellerons seulement que les mélanges d'alcool et d'acide, formés en proportions équivalentes, tendent vers un état d'équilibre final qui est sensiblement le même pour tous les acides et tous les alcools. La connaissance de cette relation générale ajoute un nouvel intérêt aux différences et aux analogies que présentent les divers acides et les divers alcools, considérés sous le rapport de la durée plus ou moins longue de leurs réactions.

Nous nous proposons d'examiner successivement le phénomène sous les deux points de vue réciproques qu'il peut offrir, nous voulons dire sous le point de vue de la forma-

(1) Voir le résumé de cette partie, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 474; 1861.

tion des éthers (action d'un acide sur un alcool) et sous celui de leur décomposition (action de l'eau sur un éther).

A. *Formation des éthers.*

I. *Combinaison d'un même alcool avec divers acides.*

Les résultats que nous allons énoncer méritent quelque attention, car ils révèlent de profondes dissemblances entre des acides doués d'une même fonction chimique et appartenant à une même série. Non-seulement on voit apparaître ici une sorte d'affinité élective qui s'exerce à des degrés divers et constitue en quelque sorte pour chaque corps une propriété individuelle et caractéristique; mais cette affinité élective est liée jusqu'à un certain point avec les équivalents. D'ailleurs les résultats qu'elle produit sont à certains égards en opposition avec les idées généralement admises.

Rappelons d'abord, pour mieux marquer cette opposition, les opinions les plus répandues sur le degré comparé des affinités de l'acide butyrique et de l'acide acétique pour l'alcool. L'acide butyrique passe pour un des acides les plus faciles à éthérifier, et dans leur important Mémoire sur l'acide butyrique, MM. Pelouze et Gélis ont insisté avec raison sur cette propriété remarquable, mais en opérant avec le concours auxiliaire de l'acide sulfurique (1). Berzélius la mentionne également, et fait en même temps ressortir la résistance plus grande que, suivant lui, les acides acétique et formique opposeraient à l'éthérification. Nous croyons utile d'emprunter les citations suivantes à son *Traité de Chimie* (édition française, 1850). Nous trouvons d'abord, t. VI, p. 650 :

« Bien que l'acide formique excessivement concentré » soit propre à catalyser l'alcool, la production du for-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 453; 1844.

» miate éthylique ne s'effectue cependant que difficilement
» et l'on n'en obtient qu'une petite quantité. »

Un peu plus loin, p. 652 :

« Sur la faculté de l'acide acétique de catalyser l'alcool, » on peut répéter ce qui a été dit à l'histoire de l'acide for- » mique ; cependant cette faculté catalysante *est un peu* » *moins* prononcée que dans l'acide formique. »

Enfin, p. 667 :

« L'éther butyrique s'obtient très-facilement.... Il est » d'autant plus difficile à décomposer par les alcalis, que sa » préparation a été *plus facile* que celle des autres éthers. »

Or voici maintenant les résultats numériques de nos expériences comparatives. Nous avons comparé la formation des éthers acétique, butyrique, valérique et stéarique, tous quatre appartenant à une même série. L'éther formique, trop altérable, ne s'est pas prêté à des dosages exacts.

1. Nous avons formé deux mélanges à équivalents égaux, l'un d'alcool et d'acide acétique, $C^4H^4O^4$, l'autre d'alcool et d'acide butyrique, $C^8H^8O^4$. Ces mélanges ont été introduits dans des tubes scellés, puis chauffés simultanément à 100° pendant cinq heures. Ils ont alors présenté la composition suivante :

TABLEAU XLI. — *Éthérification comparée des acides acétique et butyrique, à* 100°.

DÉSIGNATION DES MÉLANGES.	PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ en centièmes du poids de l'acide primitif.
1° { 1 équivalent d'alcool, 1 équivalent d'acide acétique; }	31,0
2° { 1 équivalent d'alcool, 1 équivalent d'acide butyrique. }	17,1

Cette expérience établit que la combinaison de l'acide acé-

tique avec l'alcool s'effectue beaucoup plus rapidement que celle du même alcool avec l'acide butyrique. Elle prouve en outre une fois de plus toute l'incertitude qui résulterait de l'emploi exclusif de caractères purement extérieurs, tels que l'odeur plus ou moins sensible d'une substance volatile. En effet, le premier de nos mélanges, celui où s'était formée la plus forte proportion d'éther neutre, exhalait seulement une odeur pénétrante d'acide acétique; dans le second, au contraire, l'odeur de l'éther butyrique dominait complétement celle de l'acide. Telle est apparemment la principale cause de l'erreur qui s'était accréditée jusqu'à présent sur ce sujet. La solubilité de l'éther acétique dans l'eau alcoolisée, bien plus marquée que celle de l'éther butyrique, et la décomposition par les solutions alcalines, plus rapide pour l'éther acétique que pour l'éther butyrique, achèvent d'expliquer l'opinion générale.

2. Guidés par ce premier résultat, nous avons cru devoir établir un parallèle entre la vitesse de combinaison de l'alcool avec l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, d'une part, et d'autre part avec un autre acide de la même série homologue, l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$. La combinaison a été réalisée à la température ambiante; nous avons opéré sur deux mélanges formés, comme les précédents, à équivalents égaux. Le contact a duré 277 jours; durant cet intervalle de temps, nous avons analysé les mélanges deux à deux, à cinq reprises différentes :

Tableau XLII. — *Éthérification comparée des acides acétique et valérique par l'alcool ordinaire, à équivalents égaux, à froid.*

Durée de contact en jours.	Proportions d'acide neutralisé en centièmes :	
	Acide acétique.	Acide valérique.
22 jours..................	14,0	3,2
72 jours..................	38,3	18,0
128 jours..................	46,8	21,8
154 jours..................	48,1	22,8
277 jours..................	53,7	31,4

Ces résultats établissent entre l'acide acétique et l'acide valérique une différence encore plus sensible qu'entre le premier de ces acides et l'acide butyrique.

Si l'on veut préciser cette différence, il faut se reporter aux tableaux XI et XIII, et qui expriment les quantités d'acides acétique et valérique combinées en un jour, aux diverses époques de l'expérience. On reconnaît d'abord que l'acide valérique se combine avec une vitesse croissante pendant quelque temps, vitesse qui ne devient et ne demeure définitivement décroissante qu'au bout d'un intervalle de temps assez considérable. Il y a là un phénomène de maximum, que l'acide acétique présentait seulement au début (tableau IV) et d'une manière à peine sensible. Dans tout cet intervalle d'ailleurs, c'est-à-dire du premier au soixante-douzième jour, la vitesse moyenne de combinaison de l'acide valérique ne dépasse pas la moitié de celle de l'acide acétique. Du soixante-douzième au cent vingt-huitième jour, le rapport est celui de 0,07 à 0,15, c'est-à-dire à peu près le même que pendant la première période. Vers la fin de l'expérience, la proportion moyenne d'acide valérique combinée en un jour devient un peu plus forte que celle de l'acide

acétique (dans le rapport de 0,060 à 0,047). Mais cet excès de vitesse n'est qu'apparent; il résulte de ce qu'à ce moment la combinaison de l'acide valérique est bien moins avancée que celle de l'acide acétique. En effet, si l'on rapporte les résultats, non plus à la quantité totale de l'acide primitif, mais à la quantité d'acide éthérifiable, qui n'est pas encore éthérifiée au début de chaque intervalle, l'acide acétique reprend son avantage : sa vitesse de combinaison ainsi estimée, à la fin de l'expérience (du cent cinquante-quatrième au deux cent soixante-dix-septième jour), demeure plus que double de celle de l'acide valérique (dans le rapport de 0,22 à 0,090).

3. Pour compléter ces résultats, c'est ici le lieu de rappeler une ancienne expérience (1), d'après laquelle l'acide stéarique, $C^{36}H^{36}O^4$, et l'alcool, chauffés à 100° pendant une centaine d'heures, n'ont fourni que des traces à peine sensibles d'éther neutre.

Nous croyons donc pouvoir énoncer la proposition suivante, qui résume l'ensemble de nos observations :

La vitesse de combinaison des acides d'une même série, $C^{2n}H^{2n}O^4$, *avec l'alcool, est d'autant moindre que leur équivalent est plus considérable et leur point d'ébullition plus élevé* (2).

4. Comme complément de ce qui précède, nous citerons une comparaison analogue effectuée entre deux acides appartenant à des séries différentes, à savoir l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, et l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$.

Les deux mélanges, formés à équivalents égaux d'acide et d'alcool, ont été chauffés pendant trois heures, à 170°, dans une première expérience; pendant cinq heures, à 180°, dans une deuxième expérience. Ils ont donné les résultats suivants à l'analyse :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 441.
(2) *Voir* à la fin de ce Mémoire.

TABLEAU XLIII. — *Éthérification comparée des acides acétique et benzoïque à 170 et 180°.*

DÉSIGNATION DES MÉLANGES.	PROPORTION DE L'ACIDE neutralisé en centièmes.	
	à 170°. 3 heures.	à 180°. 5 heures.
1° { 1 équivalent acide acétique, 1 équivalent alcool;	64,1	64,8
2° { 1 équivalent acide benzoïque, 1 équivalent alcool.	24,1	49,0

Ici la différence est très-prononcée; l'acide acétique, dont l'équivalent est moindre que celui de l'acide benzoïque, et le point d'ébullition situé plus bas, l'emporte sur cet acide sous le rapport de la vitesse d'éthérification.

5. Jusqu'ici nous n'avons parlé que des acides monobasiques; il reste maintenant à les rapprocher des acides polybasiques, au point de vue des affinités qu'ils manifestent à l'égard de l'alcool : nous aurons encore à signaler ici quelques remarques assez importantes.

En ce qui concerne l'équilibre final de la réaction, il résulte de nos recherches que la neutralisation partielle de l'acide atteint toujours sensiblement la même limite; et que sous ce point de vue les acides monobasiques et polybasiques ne diffèrent pas entre eux.

Mais il n'en est pas de même de la vitesse des réactions, qui présente des écarts considérables. En général, on peut observer que la combinaison des acides polybasiques avec l'alcool s'opère plus rapidement que celle des acides monobasiques dont l'équivalent leur est comparable. En voici un exemple, fondé sur la comparaison de l'acide acé-

tique, monobasique, avec l'acide tartrique, bibasique, et avec l'acide citrique, tribasique.

L'équivalent de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, étant 60, celui de l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$, est 150, qui correspond à 2 équivalents = 120 d'acide acétique; et celui de l'acide citrique, $C^{12}H^8O^{14}$, 192, qui correspond à 3 équivalents = 180 d'acide acétique. On voit que les équivalents de ces trois acides, estimés par rapport à une même quantité de base, sont à peu près comparables.

S'il s'agit d'étudier comparativement leur réaction sur l'alcool, quelques explications sont indispensables. En effet, l'acide tartrique, dont l'équivalent correspond à la formule $C^8H^6O^{12}$, fonctionne comme 2 équivalents d'un acide monobasique, tel que l'acide acétique; il exigerait par conséquent 2 équivalents d'alcool pour être complétement neutralisé. De son côté l'acide citrique, $C^{12}H^8O^{14}$, équivaut à 3 équivalents d'acide monobasique; il exigerait 3 équivalents d'alcool pour être complétement neutralisé. On voit donc que, pour faire réagir sur les trois acides en question des proportions équivalentes d'alcool, celle qui est employée à l'égard de l'acide acétique étant prise pour unité, il faudra doubler celle qui correspond à l'acide tartrique et tripler celle qui correspond à l'acide citrique.

Il est essentiel d'ajouter que nous nous occupons seulement ici de la diminution du titre de l'acide polybasique, sans discuter si cette diminution est due à la formation d'un éther neutre, d'un éther acide, ou des deux à la fois. Cette question, très-importante d'ailleurs, sera étudiée dans une autre partie. Mais quant à présent nous étudions seulement la marche générale du phénomène.

Revenons à la comparaison des acides acétique, tartrique et citrique. Dans cette comparaison se présente une difficulté d'exécution. On sait que les acides tartrique et citrique, étant solides et cristallisés, ne se dissolvent pas dans l'alcool en toutes proportions. Or la comparaison que

nous nous sommes proposée ne saurait être concluante que dans le cas où les trois mélanges d'acide et d'alcool sont entièrement homogènes. Nous avons donc eu soin d'ajouter l'alcool en quantité suffisante pour tout dissoudre dès le commencement de l'expérience, à la température de 100°. D'après ces données, la composition initiale de nos mélanges a été ainsi établie :

1° { 1 équivalent acide acétique....... $C^4H^4O^4$; 2 ½ équivalents d'alcool........... $2\frac{1}{2}(C^4H^6O^2)$ },

2° { 1 équivalent acide tartrique....... $C^8H^6O^{12}$; 5 équivalents alcool.............. $5\ (C^4H^6O^2)$ },

3° { 1 équivalent acide citrique .... $C^{12}H^8O^{14}$; 7 ½ équivalents d'alcool.......... $7\frac{1}{2}(C^4H^6O^2)$ }.

Les mélanges ont été chauffés simultanément à 100° et nous les avons analysés à deux reprises différentes, après deux heures trente minutes et après cinq heures de contact. Les nombres obtenus doivent être regardés surtout comme comparatifs.

Tableau XLIV. — *Éthérification comparée des acides acétique, tartrique et citrique, à 100°.*

DURÉE DU CONTACT.	PROPORTION DE L'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ.		
	Acide acétique.	Acide tartrique.	Acide citrique.
$2^h\ 30^m$............	29,3	45,0	32,3
5 heures............	33,5	54,7	48,6

Il résulte de ce tableau que l'acide tartrique, bibasique, est celui des trois acides dont l'affinité pour l'alcool s'exerce le plus rapidement. D'ailleurs l'acide citrique se combine plus vite que l'acide acétique. Enfin la marche de la com-

binaison est analogue avec les acides acétique et tartrique ; mais elle subit une variation bien plus rapide dans l'intervalle des deux essais exécutés avec l'acide citrique.

II. *Combinaison d'un même acide avec divers alcools.*

L'acide que nous avons choisi comme terme général de comparaison est l'acide acétique. Nous l'avons d'abord fait réagir sur les alcools de la série principale, $C^{2n}H^{2n+2}O^{2}$.

1. L'alcool éthylique et l'alcool amylique ont été mélangés à équivalents égaux avec l'acide acétique, et les deux mélanges, abandonnés à la température ambiante, ont été analysés chacun cinq fois dans l'espace de 277 jours. (*Voir* les courbes qui expriment ces deux actions, *Pl. I, fig.* 1).

TABLEAU XLV. — *Combinaison des alcools éthylique et amylique avec l'acide acétique, à équivalents égaux, à froid.*

DURÉE DU CONTACT EN JOURS.	PROPORTION D'ALCOOL ÉTHÉRIFIÉ EN CENTIÈMES.	
	Alcool éthylique.	Alcool amylique.
22 jours	14,0	12,6
72 jours	38,3	37,2
128 jours	46,8	45,0
154 jours	48,1	47,6
277 jours	53,7	55,5

Les deux alcools présentent, comme on voit, une concordance fort remarquable qui s'est maintenue pendant toute la durée d'un contact très-prolongé, sauf une légère inversion finale, presque négligeable, dans les vitesses de combinaison. Cette inversion finale paraît due à ce que la limite 68,2, relative au système amylacétique, est un peu plus élevée que la limite 66,5 relative au système éthylacétique.

La concordance entre les vitesses de combinaison des deux alcools éthylique et amylique est d'autant plus utile à signaler, que les poids équivalents de ces alcools diffèrent presque du simple au double :

$$C^4H^6O^2 = 46 \quad \text{et} \quad C^{10}H^{12}O^2 = 88;$$

elle donne lieu en outre au contraste très-frappant que voici : les acides acétique et valérique d'une part

$$C^4H^4O^4 \quad \text{et} \quad C^{10}H^{10}O^4,$$

les alcools éthylique et amylique d'autre part

$$C^4H^6O^2 \quad \text{et} \quad C^{10}H^{12}O^2,$$

sont les termes correspondants de deux séries parallèles, la série acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ et la série alcoolique $C^{2n}H^{2n+2}O^2$. Or, si l'on se reporte à la comparaison que nous avons faite plus haut entre les vitesses de combinaison des acides acétique et valérique avec un même alcool, à la température ambiante, on constate entre ces deux acides une différence profonde; et cette différence ne se retrouve pas entre les deux alcools correspondants, éthylique et amylique. Il résulte de là que la formation des éthers métamères, c'est-à-dire des éthers éthylvalérique et amylacétique, s'opère avec des vitesses très-dissemblables, malgré l'identité de leur composition, de leur formule et la presque identité de leur point d'ébullition et de la plupart de leurs propriétés physiques.

A la température de 100°, l'analogie que nous venons de signaler entre les deux alcools éthylique et amylique se reproduit avec la même netteté. En effet, deux mélanges semblables aux précédents, étant chauffés pendant quatre heures à 100°, ont fourni les résultats suivants :

Tableau XLVI. — *Combinaison des alcools éthylique et amylique avec l'acide acétique, à équivalents égaux, à 100° (4 heures).*

DÉSIGNATION DES MÉLANGES.	PROPORTION D'ALCOOL ÉTHÉRIFIÉ EN CENTIÈMES.
1° { 1 équivalent acide acétique, 1 équivalent acide éthylique; }	24,9
2° { 1 équivalent acide acétique, 1 équivalent acide amylique. }	25,0

2. Il sera intéressant de comparer maintenant l'alcool éthylique à un autre alcool plus éloigné encore dans la même série $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, tel que l'alcool éthalique (éthal). Les poids équivalents de ces deux alcools,

$$C^4H^6O^2 \quad \text{et} \quad C^{32}H^{34}O^2,$$

diffèrent comme les nombres 46 et 242, ou comme $1 : 5\frac{1}{4}$. Malgré cette énorme différence, nous allons constater que l'éthérification de ces deux alcools s'opère précisément avec la même vitesse, rapprochement qui nous semble des plus curieux, surtout par comparaison avec les différences profondes qui caractérisent la combinaison des acides correspondants compris dans la série parallèle $C^{2n}H^{2n}O^4$. Voici les nombres :

Tableau XLVII. — *Combinaison des alcools éthylique et éthalique avec l'acide acétique, à équivalents égaux, à 100°.*

Durée du contact a 100°.	Proportion d'alcool éthérifié en centièmes.	
	Alcoól éthylique.	Alcool éthalique.
9 heures	41,2	38,7
40 heures (1).	59,8	63,7

(1) Ce nombre d'heures est trop faible, l'expérience n'ayant pas été continue à 100°. Mais la chose importe peu ici, car il s'agit de données comparatives.

On voit que les nombres sont presque les mêmes. L'éthal tend à s'écarter un peu vers la fin, mais ceci tient à ce que la limite du système éthalacétique est située notablement au delà de la limite du système éthylacétique.

L'analogie que l'on constate ainsi entre les vitesses de combinaison des alcools éthylique et éthalique avec l'acide acétique est d'autant plus frappante, que les tensions de vapeur des deux systèmes sont extrêmement différentes

3. Ces analogies ne se retrouvent plus lorsqu'on veut comparer entre eux des alcools appartenant à des séries différentes. Nous citerons deux expériences effectuées, l'une sur les alcools éthylique et cholestérique (cholestérine, $C^{52}H^{44}O^{2}$) :

Tableau XLVIII. — *Combinaison des alcools éthylique et cholestérique avec l'acide acétique, à équivalents égaux, à 100°.*

DURÉE DU CONTACT A 100°.	PROPORTION D'ALCOOL ÉTHÉRIFIÉ EN CENTIÈMES.	
	Alcool éthylique.	Cholestérine.
9 heures........................	41,2	17,5
40 heures (1).......	59,8	34,1

(1) Même remarque que dans le tableau XLVII.

l'autre sur les alcools éthylique et mentholique (menthol de M. Oppenheim, $C^{20}H^{20}O^{2}$) :

Tableau XLIX. — *Combinaison des alcools éthylique et mentholique avec l'acide acétique, à équivalents égaux, à 100°.*

DURÉE DU CONTACT A 100°.	ALCOOL ÉTHYLIQUE.	MENTHOL.
4 heures.........................	24,8	5,2
10 heures.	43,7	11,1

La cholestérine et le menthol se combinent donc plus lentement que l'alcool ordinaire. D'ailleurs on peut constater ici encore une fois que le poids de l'équivalent n'influe pas directement sur la vitesse de combinaison des alcools : le menthol est en effet celui des trois alcools qui réagit le plus lentement ; cependant son équivalent se représente par 156, tandis que celui de la cholestérine s'élève à 372. Ce n'est pas non plus le point d'ébullition qui détermine le phéno-

mène, car le menthol est bien plus volatil que la cholestérine.

4. En terminant ce sujet, nous signalerons un résultat de sens inverse aux précédents et qui est fondé sur la comparaison d'un alcool monoatomique avec un alcool polyatomique, nous voulons dire de l'alcool éthylique avec la glycérine.

D'après nos observations, la glycérine, $C^6H^8O^6$, mélangée avec l'acide acétique à équivalents égaux, fonctionne comme un alcool monoatomique et tend à peu près vers la même limite d'équilibre que l'alcool éthylique, $C^4H^6O^2$. Mais on verra par la série suivante, réalisée à la température ambiante, et simultanément avec les deux alcools (1), que l'affinité de la glycérine pour l'acide acétique s'exerce plus rapidement que celle de l'alcool éthylique : l'alcool polyatomique l'emporte sur l'alcool monoatomique, de même que les acides polybasiques sur les acides monobasiques.

---

(1) L'expérience avec la glycérine a été commencée vingt-deux jours après l'expérience avec l'alcool. Nous ne discutons pas quant à présent s'il se forme une ou plusieurs combinaisons, neutres ou acides, simultanément.

TABLEAU L. — *Combinaison de l'alcool et de la glycérine avec l'acide acétique, à équivalents égaux, à la température ordinaire.*

DURÉE DU CONTACT EN JOURS.		PROPORTIONS D'ALCOOL ÉTHÉRIFIÉ EN CENTIÈMES.	
		Alcool éthylique.	Glycérine
45 jours....	(juillet 1861)..	"	39,9
72 jours....		38,3	"
106 jours....	(septembre)...	"	53,8
128 jours....		46,8	"
132 jours....	(octobre)......	"	56,1
154 jours....		48,1	"
255 jours....	(février 1862).	"	61,5
277 jours....		53,7	"
346 jours....	(juin)........	"	62,9
368 jours....		55,0	"

On trouvera les deux courbes représentatives de ces combinaisons, *Pl. I*, *fig.* 1.

On voit par les nombres ci-dessus que la glycérine, au bout de quarante-cinq jours, s'est combinée à une proportion d'acide acétique supérieure à celle qui s'unit à l'alcool en soixante-douze jours. Au bout de cent six jours, la proportion d'acide acétique neutralisé par la glycérine est égale à celle qui s'unit à l'alcool en deux cent soixante dix-sept jours. Enfin, cent trente-deux jours combinent à la glycérine une quantité d'acide supérieure à celle qui se combine à l'alcool en trois cent soixante-huit jours (55,0).

Si l'on compare les vitesses relatives des deux combinaisons (tableaux XI et XVI), on reconnaît d'abord que la prépondérance de la glycérine a lieu surtout au début : la proportion moyenne combinée en un jour étant presque double avec la glycérine (dans le rapport de 0,9 à 0,5).

Vers la fin, les quantités moyennes combinées en un jour sont sensiblement les mêmes. Du cent cinquante-quatrième jour au deux cent soixante-dix-septième, avec l'alcool, cette quantité égale 0,046; dans la période correspondante (du cent trente-deuxième jour au deux cent cinquante-cinquième) avec la glycérine, elle est égale à 0,044. Du deux cent soixante-dix-septième jour au trois cent soixante-huitième avec l'alcool, elle est égale à 0,014; dans la période correspondante (du deux cent cinquante-cinquième au trois cent quarante-sixième jour) avec la glycérine, elle est égale à 0,015.

Mais cette égalité finale n'est qu'apparente, car elle répond à des données bien différentes. En effet, dans les intervalles dont il s'agit, et au moment de la dernière comparaison, la glycérine est bien plus près de la limite que l'alcool (1). Pour tenir compte de cette circonstance, il suffit de rapporter les résultats à la proportion d'acide éthérifiable jusqu'à la limite (5e colonne des tableaux XI et XVI), on trouve alors que la vitesse de combinaison de la glycérine au début est double environ de celle de l'alcool (1,2 : 0,5); plus tard ce rapport diminue un peu (0,34 : 0,22); mais il demeure encore égal à celui de 3 à 2 (0,19 : 0,12) à la fin de l'expérience.

B. *Décomposition des éthers.*

Les expériences relatives à la décomposition des éthers par l'eau sont beaucoup plus délicates et moins concluantes que les expériences inverses relatives à la formation des éthers. Nous avons vu en effet que deux circonstances concourent à les rendre difficiles, la lenteur plus grande des réactions, et la solubilité faible ou nulle de l'eau dans l'éther et de l'éther dans l'eau : la dernière circonstance s'oppose le plus souvent à la formation de systèmes homogènes. Ce-

(1) La limite est sensiblement la même dans les deux cas.

pendant voici quelques résultats généraux que nous regardons comme suffisamment établis :

1° Les éthers formés par les acides monobasiques paraissent en général résister à l'action de l'eau plus longtemps que les éthers qui correspondent aux acides polybasiques.

Citons seulement une expérience comparative effectuée à 100° : nous avons pris deux mélanges équivalents, formés l'un d'éther acétique et d'eau, l'autre d'éther subérique et d'eau; en opérant dans des conditions identiques, nous avons décomposé les 6 centièmes de l'éther subérique, tandis que 1 centième seulement d'éther acétique s'est trouvé détruit au contact de l'eau.

2° La résistance plus ou moins grande qu'un éther oppose à l'action décomposante de l'eau, est déterminée par la nature de l'acide générateur de cet éther, et non par celle de l'alcool.

C'est ainsi que les éthers dérivés des acides formique et oxalique se dédoublent sous l'influence de l'eau avec une telle facilité, que le dosage exact de l'acide régénéré est à peu près impossible; en effet, la couleur rouge du tournesol, un instant ramenée au bleu par le léger excès d'alcali qu'on ajoute pour opérer le titrage, est presque aussitôt rougie de nouveau par suite d'une acidification ultérieure et immédiate de l'éther.

Cette instabilité des éthers formiques est bien réellement due à l'acide formique : car l'éther méthylacétique, métamère de l'éther éthylformique, et dont le point d'ébullition, la densité et les propriétés physiques sont presque identiques avec celles de cet éther, ne présente nullement la même facilité de dédoublement. Au contraire, il se rapproche tout à fait, par sa stabilité et par l'ensemble de ses propriétés, des autres éthers formés par l'acide acétique. Ici, comme dans la formation des éthers, le rôle de l'acide domine celui de l'alcool.

En général les éthers correspondant aux acides les plus

lents à éthérifier, tels que les acides benzoïque et stéarique, sont aussi ceux qui opposent le plus de résistance à l'action de l'eau et même à celle des alcalis. Cette différence est surtout frappante si l'on compare les corps d'une même série, celle des acides $C^{2n}H^{2n}O^{4}$, par exemple : l'éther butyrique est plus difficile à décomposer que l'éther acétique, et l'éther acétique que l'éther formique.

§ VII. — Proportions relatives.

Toutes les expériences que nous avons citées jusqu'ici ont eu pour objet de comparer des systèmes identiques ou équivalents, placés dans des conditions différentes. Maintenant nous allons comparer la marche de l'éthérification dans des conditions identiques, mais en opérant sur des systèmes différents et non équivalents.

Les systèmes qui résultent de la réaction d'un acide sur un alcool peuvent renfermer quatre corps distincts, savoir :

1° L'alcool } composants primitifs;
2° L'acide }
3° L'eau } qui résultent de l'union des deux
4° L'éther neutre } premiers.

Le nombre des systèmes que l'on peut obtenir en faisant varier ces quatre composants est illimité ; mais il est permis d'en simplifier l'étude par quelques remarques générales.

Observons d'abord qu'il suffit d'envisager les systèmes dans lesquels aucune réaction ne s'est encore produite, c'est-à-dire dans lesquels existe la plus grande quantité d'acide, possible d'après les équivalents, ou bien la plus grande quantité équivalente d'éther neutre. Si l'on connaît la marche des réactions dans ceux-là, tous les autres systèmes s'y ramèneront.

Soient, par exemple, les systèmes suivants :

4 équiv. acide + 4 équiv. alcool.
3 équiv. acide + 3 équiv. alcool + 2 équiv. eau + 1 équiv. éther.
2 équiv. acide + 2 équiv. alcool + 4 équiv. eau + 2 équiv. éther.
1 équiv. acide + 1 équiv. alcool + 6 équiv. eau + 3 équiv. éther.
8 équiv. eau + 4 équiv. éther.

Tous ces systèmes se ramènent au premier et au dernier. En effet, les autres représentent des états intermédiaires qui se produisent dans le cours de la combinaison ou de la décomposition. Les réactions qui peuvent s'y déterminer sont donc comprises parmi celles des deux systèmes extrêmes.

Soit encore le système suivant, en dehors des conditions générales réalisées dans les précédents :

(*a*) 7 éq. acide + 9 éq. alcool + 8 éq. eau + 5 éq. éther.

On peut le soumettre à deux réductions différentes, suivant qu'on l'envisage au point de vue de la combinaison ou de la décomposition :

1° Tout l'acide possible, d'après les équivalents, n'existe pas à l'état libre dans ce système ; car le demi-système formé par 8 équivalents d'eau et 4 équivalents d'éther équivaut à un autre système formé par 4 équivalents d'acide et 4 équivalents d'alcool. Si l'on fait cette réduction, on obtient le système suivant, équivalent au premier, mais irréductible :

11 équiv. acide + 13 équiv. alcool + 1 équiv. éther.

2° Si l'on suppose au contraire l'existence effective de tout l'éther possible, d'après les équivalents, on aura un second système, également irréductible et équivalent au premier :

2 équiv. alcool + 22 équiv. d'eau + 12 équiv. éther.

Les états successifs de ces deux systèmes représentent une

infinité d'autres systèmes, parmi lesquels se trouve compris le système (*a*). D'ailleurs ces deux systèmes irréductibles sont équivalents entre eux et ne représentent au fond qu'un seul et même système. On conçoit par cet exemple le mécanisme de toutes les réductions analogues.

Après cette simplification, il nous reste encore une infinité de systèmes irréductibles. Il est évident que nous ne pouvons les examiner tous. Mais il suffit de donner une idée générale de la manière dont les choses se passent dans ces divers systèmes, en comparant un certain nombre d'entre eux, convenablement choisis, avec le système normal, formé d'acide et d'alcool, à équivalents égaux. Observons d'ailleurs que, comme il s'agit seulement de rapports, il est permis de prendre comme unité l'équivalent le plus faible parmi ceux des quatre composants, acide, alcool, éther, eau.

En conséquence nous avons opéré :

1° Avec 1 équivalent d'acide et plusieurs équivalents d'alcool;

2° Avec 1 équivalent d'alcool et plusieurs équivalents d'acide;

3° Avec un double équivalent d'eau et plusieurs équivalents d'éther neutre;

4° Avec 1 équivalent d'éther neutre et plusieurs équivalents d'eau.

Voici les expériences :

1° *Un équiv. d'acide et* 1, 2, 5, 10 *équiv. d'alcool.*

Nous avons opéré avec l'acide acétique et l'alcool ordinaire.

Nous avons déterminé :

(*a*) La limite de la combinaison;

(*b*) La marche comparée de la combinaison, à la température ordinaire, entre 1 équivalent d'acide, et 1 et 10 équivalents d'alcool;

(*c*) La marche comparée de la combinaison, à 100°, entre 1 équivalent d'acide et 1, 2, 5 équivalents d'alcool.

(a) *Limite.*

1 équiv. acide acétique + 1 équiv. alcool ordinaire	66,5
1 équiv. acide acétique + 2 équiv. alcool........	82,8
1 équiv. acide acétique + 5 équiv. alcool........	90,7

D'après ces nombres, la proportion limite d'acide éthérifiable augmente avec la quantité d'alcool : ce résultat pouvait être prévu, l'accroissement de proportion de l'un des corps actifs ayant pour effet principal de diminuer l'influence de l'eau qui s'oppose à une combinaison complète. Nous reviendrons sur l'étude de ces limites dans l'une des parties suivantes de nos recherches, où nous traiterons également de l'équilibre dans un système formé de 1 équivalent d'acide, de plusieurs équivalents d'alcool et de plusieurs équivalents d'eau.

(b) *Marche comparée de la combinaison à la température ordinaire.*

TABLEAU LI. — *Combinaison de l'acide acétique avec diverses proportions d'alcool à froid.*

DURÉE.	1 ÉQUIVALENT D'ACIDE ACÉTIQUE.	
	1 équivalent alcool. Acide primitif = 100.	10 équivalents alcool. Acide primitif = 100.
19 jours....................	12,1	6,6
41 jours....................	20,0	8,6
103 jours....................	34,5	12,2

(*Voir* la courbe de la *Pl. I*, *fig.* 4.)

Ces nombres prouvent que la présence d'un excès d'alcool ralentit la combinaison au début. Le ralentissement est d'autant plus marqué, que la proportion limite d'acide

éthérifiable, en présence de plusieurs équivalents d'alcool, est plus élevée que cette même limite en présence d'un seul. Joignons-y le tableau suivant, qui indique les quantités moyennes combinées en un jour :

TABLEAU LII. — *Combinaison de l'acide acétique avec diverses proportions d'alcool à froid.*

INTERVALLE.	1 ÉQUIVALENT ACIDE ACÉTIQUE.	
	1 équivalent alcool. Quantité moyenne combinée en un jour.	10 équivalents alcool. Quantité moyenne combinée en un jour.
19 jours	0,64	0,35
Du 19e au 41e jour	0,36	0,09
Du 41e au 103e jour	0,24	0,06

On voit que les deux systèmes subissent un ralentissement croissant, et que ce ralentissement marche plus vite avec 10 équivalents d'alcool qu'avec un seul, puisque le rapport des quantités moyennes des deux systèmes tombe de la moitié (0,35 : 0,64) au quart (0,06 : 0,24). Ces faits définissent la marche de la combinaison au début; mais il est probable que la marche relative change sensiblement, à mesure qu'elle avance vers son terme. Du moins c'est ce qui paraît résulter des expériences exécutées à 100° et qui définissent plus complétement le phénomène.

(c) *Marche comparée de la combinaison à* 100°.

Dans le tableau ci-dessous, la proportion d'acide éthérifiée est rapportée : 1° à 100 parties de l'acide primitif; 2° à la limite.

TABLEAU LIII. — *Combinaison de l'acide acétique avec diverses proportions d'alcool, à* 100°.

DURÉE	1 ÉQUIVALENT ALCOOL.		2 ÉQUIVALENTS ALCOOL.		5 ÉQUIVALENTS ALCOOL.	
	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.
4 heures..	25,8	38,8	27,8	33,8	17,5	19,3
15 heures..	47,4	71,3	44,0	53,2	31,3	34,5
83 heures..	60,6	91,1	72,2	87,1	72,2	79,4

Ces résultats peuvent être exprimés par des courbes (*Pl. I*, *fig.* 3).

Il résulte de ces nombres que la présence d'un excès d'alcool ralentit la combinaison, et cela d'autant plus que la proportion d'alcool augmente davantage, résultat analogue à celui que nous avons observé à froid. Ce ralentissement est surtout bien caractérisé si l'on rapporte les résultats à la limite, c'est-à-dire à leur véritable terme de comparaison.

Ce n'est pas tout; dans les trois cas examinés, la marche de la combinaison n'est pas exactement la même. Pour le reconnaître, il suffit de comparer les nombres réduits à la limite.

Au bout de quatre heures, entre la proportion combinée avec 1 équivalent d'alcool et celles qui se combinent avec 2 et 5 équivalents d'alcool, les rapports sont $\frac{34}{39} = 0,87$ et $\frac{19,3}{38,8} = 0,50$.

Au bout de quinze heures, les rapports deviennent $\frac{53}{71} = 0,75$ et $\frac{34,5}{71,3} = 0,49$: le premier a diminué, le second s'est maintenu à peu près constant.

Enfin, au bout de quatre-vingt-trois heures, les rapports deviennent $\frac{87}{91} = 0,95$ et $\frac{79,4}{91,1} = 0,87$, c'est-à-dire que les nombres se rapprochent, en même temps que le rapport des proportions combinées tend vers l'unité. Ce dernier rapprochement résulte d'ailleurs d'une manière nécessaire de l'existence d'une limite, au voisinage de laquelle l'action se ralentit dans tous les systèmes.

Mais il y a là un autre phénomène plus important que les précédents. Pour l'apercevoir, il est nécessaire de donner le tableau des quantités moyennes combinées en une heure, aux diverses périodes de l'expérience.

Tableau LIV. — *Combinaison de l'acide acétique avec diverses proportions d'alcool à 100°. — Quantités moyennes combinées en une heure.*

INTERVALLE.	DURÉE.	ACIDE PRIMITIF = 100.			LIMITE = 100.		
		1 équiv	2 équiv.	5 équiv.	1 équiv.	2 équiv.	5 équiv.
4 heures................	4 heures	6,45	6,95	4,4	9,70	8,45	5,1
De la 4e à la 15e heure...	11 heures.	2,0	1,5	1,25	3,0	1,8	1,3
De la 15e à la 83e heure..	68 heures.	0,2	0,4	0,6	0,3	0,5	0,66

A l'aide de ce tableau, il est facile de comparer de plus près les vitesses de combinaison aux diverses époques de l'expérience. En les rapportant à la limite, on observe un renversement singulier.

Au début la vitesse est d'autant plus grande qu'il y a moins d'alcool, et le rapport des vitesses va même en augmentant.

Pour 1, 2, 5 équivalents d'alcool, les vitesses au début étaient proportionnelles à 9,7; 8,4; 5,1. Ce qui donne les rapports $\frac{9,7}{8,4} = 1,15$ et $\frac{9,7}{5,1} = 1,9$, presque doubles pour 1 équivalent que pour 5 équivalents.

Par la suite, ces rapports s'exagèrent encore : les vitesses deviennent : 3,0 ; 1,8 ; 1,3. Ce qui donne les rapports $\frac{3,0}{1,8} = 1,7$, supérieur à 1,15, et $\frac{3,0}{1,3} = 2,3$, supérieur à 1,9. On remarquera que le second a moins augmenté que le premier.

Vers la fin tous ces rapports se renversent, les vitesses deviennent 0,3 ; 0,5 ; 0,66. Ce qui donne les rapports $\frac{3}{5} = 0,6$, au lieu de 1,7 ; et $\frac{0,3}{0,66} = 0,46$, au lieu de 2,3. On voit que la combinaison s'opère alors d'autant plus rapidement que la quantité d'alcool est plus considérable ; la vitesse pour 5 équivalents devient double de celle qui répond à 1 équivalent.

Tous ces résultats peuvent être expliqués, si l'on réfléchit aux influences qui déterminent la combinaison. En effet, l'influence d'un excès d'alcool sur la marche de la combinaison s'accuse au début, en ralentissant l'action. Ce qui se comprend, parce que l'acide est plus dilaté par le fait de sa dilution dans un excès d'alcool ; et que l'accroissement des distances intermoléculaires diminue son activité. Il suffit de renvoyer aux faits exposés, p. 54, 57 et 62, pour justifier cette influence attribuée à la dilution. Cette influence se dessine de plus en plus, pendant la première période de la réaction, et au moment où cette réaction éprouve son ralentissement normal. Mais vers la fin, les proportions d'acide et d'alcool qui demeurent libres, dans un mélange formé à équivalents égaux, diminuent toutes deux suivant un même rapport ; ces deux corps éprouvent également l'effet de la dilution qui résulte de leur dissolution dans les produits de leur réaction même, ces produits constituant une sorte de dissolvant neutre.

Au contraire, dans le système qui renferme plusieurs équivalents d'alcool, l'acide se dilue de plus en plus, suivant une proportion bien plus marquée que l'alcool ; tandis

que ce dernier demeure partout présent et en grand excès relatif : ici le dissolvant est actif, ce qui n'avait pas lieu dans un système formé à équivalents égaux. Or il arrive un moment où les deux systèmes, formés, l'un à équivalents égaux, l'autre avec un excès d'alcool, renferment la même proportion d'acide éthérifiable, également dilaté dans la liqueur qui lui sert de dissolvant. Mais cet acide est dissous dans un dissolvant neutre, si l'on a opéré à équivalents égaux ; tandis qu'il est dissous dans un dissolvant actif, l'alcool, si l'on a opéré avec plusieurs équivalents d'alcool. La vitesse de la combinaison devra donc finir par l'emporter s'il y a un excès d'alcool : ce qui est d'accord avec l'expérience.

En raison de ce fait et de l'élévation de la limite, on voit qu'il y a un certain avantage à employer plusieurs équivalents d'alcool, au lieu d'un seul, dans les expériences d'éthérification.

2° *Un équivalent d'alcool et plusieurs équivalents d'acide.*

Nous avons opéré avec l'acide acétique et l'alcool ordinaire, en employant pour 1 équivalent d'alcool de 1 à 5 équivalents d'acide. Vers 5 équivalents, et surtout au delà, les expériences deviennent très-difficiles, et les dosages manquent d'une précision suffisante, parce que l'on opère sur un poids considérable d'acide, et que l'on a besoin d'apprécier de petites différences entre deux essais consécutifs.

(a) *Limite* (1).

1 équiv. alcool + 1 équiv. acide acétique	66,5
1 équiv. alcool + 2 équiv. acide acétique	85,8
1 équiv. alcool + 2,9 éq. acide acétique	88,0 environ
1 équiv. alcool + 5 équiv. acide acétique	96,6

On voit que la proportion d'alcool éthérifié s'élève

(1) Nous reviendrons sur cette limite dans l'une des parties subséquentes de notre travail, où nous traiterons également de l'équilibre dans les systèmes formés par 1 équivalent d'alcool, plusieurs équivalents d'acide et plusieurs équivalents d'eau.

avec le nombre d'équivalents d'acide. L'accroissement de la limite est même plus rapide ici que lorsque l'on augmente le nombre d'équivalents d'alcool.

En effet, 1 équivalent d'acide et 2 d'alcool fournissent.. 82,8
tandis que 1 équivalent d'alcool et 2 d'acide donnent.. 85,8
1 équivalent d'acide et 5 d'alcool donnent......... 90,7
tandis que 1 équivalent d'alcool et 5 d'acide donnent.. 96,6

L'influence de l'acide l'emporte donc ici sur celle de l'alcool; ce qui s'accorde avec ce que nous avons dit ailleurs sur le rôle comparé de ces influences dans l'éthérification.

(b) *Marche comparée de la combinaison à la température ordinaire.*

Ces expériences ont été exécutées simultanément.

TABLEAU LV. — *Combinaison de 1 équivalent d'alcool avec plusieurs équivalents d'acide acétique, à la température ordinaire* (1).

DURÉE.	1 ÉQUIVALENT D'ACIDE.		2 ÉQUIVALENTS D'ACIDE.		2,9 ÉQUIVALENTS D'ACIDE.		5 ÉQUIVALENTS D'ACIDE.	
	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.
10 jours...........	8,7	12,9	7,8	9,1	8,9	9,7	24,7	25,5
19 jours...........	12,1	18,2	13,4	15,6	15,0	17,0	"	"
41 jours (mars).....	20,0	30,2	24,6	28,7	24,2	27,5	43,4	44,9
64 jours (avril).....	25,0	37,7	31,4	36,5	30,0	34,0	50,8	52,5
103 jours (mai)......	34,5	51,8	45,0	52,5	50,7	57,7	66,3	68,5
137 jours (juin).....	42,1	63,4	53,7	63,6	63,4	70,4	81,4	84,1
167 jours (juillet)...	47,4	71,3	61,8	72,0	69,1	78,5	87,5	90,4
190 jours...........	49,6	74,4	64,0	74,5	74,9	85,1	97,0	100,0

(1) Nous désignons ici par le mot *acide primitif* l'acide équivalent à l'alcool employé, c'est-à-dire 1 seul équivalent sur les 2 ou 5 mis en œuvre. Les autres équivalents ne peuvent évidemment jouer d'autre rôle que celui de dissolvant.

On trouvera les courbes représentatives de ces résultats *Pl. I, fig.* 4.

D'après ces nombres, l'éthérification de 1 équivalent d'alcool, en contact avec 1 et 2 équivalents d'acide acétique, à la température ordinaire, se fait à peu près avec la même vitesse. Au début, elle est un tant soit peu plus lente avec 2 équivalents, sans doute en raison de la dilution produite par le 2e équivalent d'acide; mais au bout de 41, 64, 103, 137, 167, 190 jours, on obtient presque les mêmes résultats numériques (rapportés à la limite).

Avec 2,9 équivalents d'acide, l'action propre de l'acide acétique commence à se dessiner. Au début, l'éthérification est un peu ralentie; au dix-neuvième, au quarante et unième jour, elle atteint presque les mêmes valeurs (rapportées à la limite) qu'avec 1 équivalent d'acide. Au cent troisième jour, c'est-à-dire vers le moment où la proportion éthérifiée commence à dépasser la moitié de l'acide éthérifiable dans les deux systèmes, la proportion éthérifiée (rapportée à la limite) avec 2,9 équivalents d'acide, l'emporte notablement; et cet écart va croissant au cent trente-septième, au cent soixante-dix-septième, au cent quatre-vingt-dixième jour.

Les résultats sont encore plus tranchés avec 5 équivalents d'acide acétique. La combinaison marche beaucoup plus rapidement au début, aussi bien que vers le milieu et vers la fin de l'expérience : celle-ci est arrivée à son terme au bout de 190 jours.

On prendra une idée plus nette encore de ces résultats par le tableau suivant, relatif aux quantités moyennes combinées en un jour.

Tableau LVI. — *Combinaison de 1 équivalent d'alcool avec plusieurs équivalents d'acide acétique, à la température ordinaire. — Quantités moyennes combinées en un jour.*

INTERVALLE.	DURÉE.	ACIDE PRIMITIF = 100.				LIMITE = 100.			
		1 éq.	2 éq.	2,9 éq.	5 éq.	1 éq.	2 éq.	2,9 éq.	5 éq.
10 jours............	10 jours.	0,9	0,8	0,9	2,5	1,3	0,9	1,0	2,6
Du 10e au 19e jour.	9......	0,4	0,7	0,7	0,6	0,6	0,8	0,8	0,6
19e au 41e	22......	0,36	0,5	0,4		0,54	0,6	0,45	
41e au 64e	23......	0,22	0,31	0,24	0,32	0,33	0,36	0,27	0,33
64e au 103e	39......	0,27	0,35	0,53	0,40	0,40	0,41	0,60	0,41
103e au 137e	34......	0,22	0,26	0,37	0,44	0,33	0,30	0,42	0,46
137e au 167e......	30... ..	0,18	0,27	0,19	0,20	0,27	0,31	0,21	0,21
167e au 190e......	23......	0,10	0,10	0,25	0,41	0,15	0,12	0,28	0,43

Si l'on envisage la seconde partie de ce tableau, celle qui est relative aux limites, on reconnaît à première vue que les vitesses de combinaison des quatre systèmes suivent une marche assez analogue. Progressivement décroissantes, à partir du début de la réaction, jusqu'à ce qu'elles soient réduites au tiers (2 équivalents d'acide), au quart (1 et 3 équivalents), et même au huitième (5 équivalents), elles éprouvent ensuite une certaine accélération. Mais cette accélération est due en partie à une circonstance étrangère à l'essence du phénomène et dont on peut apprécier jusqu'à un certain point l'influence en étudiant soit les courbes, soit les nombres de la première et de la deuxième série, dans lesquelles elle est peu marquée, et cesse de se manifester au bout de quelque temps. Cette accélération résulte d'une variation survenue dans la température ambiante, durant l'intervalle correspondant (mai). Mais dans la troisième série, la vitesse double, ce qui semble accuser un effet propre à l'acide et qui s'ajoute à celui de la température. Puis la vitesse décroît de nouveau.

Dans la série à 5 équivalents, la vitesse croît entre le soixante-quatrième et le cent troisième jour, puis elle croît encore entre le cent troisième et le cent trente-septième jour, résultat qui met tout à fait en évidence le rôle accélérateur de l'acide. Cependant la vitesse devient finalement décroissante, comme dans les autres cas.

Si d'ailleurs on compare les vitesses de combinaison aux divers instants, on reconnaît qu'avec 1, 2, 3 équivalents, elles diffèrent peu au début; mais avec 5 équivalents, la vitesse d'éthérification au début est double de ce qu'elle est avec un seul équivalent, triple de ce qu'elle est avec 2 équivalents. Au moment du premier minimum (du quarante et unième au soixante-quatrième jour), elle est à peu près la même dans les quatre systèmes (rapportés à la limite). Mais à la fin de l'expérience (du cent troisième au cent quatre-vingt-dixième jour), la vitesse d'éthérification est la même avec 1 et 2 équivalents d'acide; elle est plus grande avec 2,9 et 5 équivalents.

D'après l'ensemble de ces faits, on peut conclure que l'acide acétique, employé en excès dans les trois séries précédentes, remplit une double fonction :

1° Il joue le rôle de dissolvant et tend par suite à ralentir la combinaison, par l'effet de la dilution des systèmes;

2° Il tend à accélérer cette même combinaison, en vertu d'une action spécifique.

Entre ces deux causes contraires s'établit une compensation qui en maintient la vitesse à peu près au même degré pour 1 et 2 équivalents d'acide, sauf un léger ralentissement initial avec 2 équivalents.

Avec 2,9 équivalents, l'action, un peu plus lente au début, finit par s'accélérer et devenir vers la fin sensiblement plus rapide qu'avec 1 et 2 équivalents.

Enfin, si l'on arrive à 5 équivalents, l'action accélératrice de l'acide l'emporte tout à fait, tant au début, qu'à la fin de l'expérience.

Si nous comparons ces résultats avec ceux que plusieurs équivalents d'alcool ont fournis, nous y trouvons une certaine analogie. Cependant l'action propre de l'acide apparaît dès le début, tandis que l'action propre de l'alcool ne se manifeste que dans les systèmes dans lesquels la combinaison est déjà très-avancée. Ici, comme dans tant d'autres phénomènes déjà cités, l'influence propre de l'acide est plus accusée que celle de l'alcool.

(c) *Marche comparée de la combinaison à 100°.*

Venons maintenant aux expériences réalisées à 100°. Elles vont fournir des résultats plus caractérisés encore. Ces expériences ont été effectuées avec 1 équivalent d'alcool et 1, 2, 5 équivalents d'acide acétique.

Tableau LVII. — *Combinaison de 1 équivalent d'alcool avec plusieurs équivalents d'acide acétique à 100°.*

DURÉE.	1 ÉQUIVALENT D'ACIDE.		2 ÉQUIVALENTS D'ACIDE.		5 ÉQUIVALENTS D'ACIDE.	
	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.
4 heures..	25,8	38,8	47,1	54,9	57,6	59,4
15 heures..	47,4	71,3	74,4	86,7	96,6	100
83 heures..	60,6	91,1	79,2	92,5	96,6	100

Voici le tableau des quantités combinées en une heure à 100°.

TABLEAU LVIII. — *Combinaison de 1 équivalent d'alcoòl avec plusieurs équivalents d'acide acétique à* 100°.

INTERVALLE.	DURÉE.	ACIDE PRIMITIF = 100.			LIMITE = 100.		
		1 éq.	2 éq.	5 équivalents.	1 éq.	2 éq.	5 équivalents.
4 heures...............	4 heures.	6,4	11,8	19,4	9,7	13,7	19,9
De la 4e à la 15e heure..	11 heures.	2,0	2,5	Plus de 3,5	3,0	2,9	Plus de 3,7
De la 15e à la 83e.......	68 heures.	0,2	0,6	"	0,3	0,85	"

En quatre heures, l'éthérification, en présence de 1 équivalent d'acide, est à peu près au même point qu'au bout de 64 jours à froid dans le tableau LV; mais, en présence de 2 équivalents, elle a marché beaucoup plus vite. L'action propre de l'acide a été exaltée par la température. Cependant, à partir de ce point, les deux éthérifications tendent à se joindre, à mesure qu'elles se rapprochent de la limite. Au bout de quatre-vingt-trois heures, elles sont à peu près au même degré d'avancement relatif.

L'influence de 5 équivalents d'acide, déjà si marquée à froid, se dessine ici bien plus nettement encore. Au bout de quinze heures à 100°, l'éthérification est arrivée à sa limite. Ce résultat n'est pas sans importance. En effet, il montre que l'éthérification s'effectue bien plus rapidement (quinze heures au lieu de cent cinquante heures à 100°) en présence d'un grand excès d'acide. Comme elle va en même temps plus loin et comme elle entraîne la combinaison de presque tout l'alcool employé, on voit par là que la présence d'un grand excès d'acide est la condition la plus favorable que l'on puisse mettre en jeu pour opérer l'éthérification directe d'un alcool.

L'influence bien connue et souvent employée d'un acide minéral auxiliaire pour déterminer l'étherification se rat-

tache peut-être à des causes analogues à celles qui agissent dans les phénomènes que nous venons de signaler.

3° *Un double équivalent d'eau et plusieurs équivalents d'éther neutre ou* 1 *équivalent d'acide,* 1 *équivalent d'alcool et plusieurs équivalents d'éther neutre.*

(*a*) Les limites n'ont pas été déterminées avec assez de précision pour les donner; tout ce que nous pouvons dire, d'après nos expériences, c'est que ces limites diffèrent peu pour les divers systèmes qui vont être signalés plus bas : il en résulte que l'action d'un même poids d'eau sur 1, 2, 3 équivalents d'éther donne lieu à une décomposition presque semblable dans les trois cas.

Venons à la marche du phénomène.

(*b*) 1 équivalent d'acide acétique, 1 équivalent d'alcool et $1\frac{3}{4}$ éther acétique, abandonnés à froid pendant douze jours, n'ont pas donné lieu à une réaction appréciable. L'action est donc ralentie par l'éther acétique; mais il est probable que ce ralentissement a lieu surtout au début.

(*c*) Voici quelques résultats relatifs à la température de 100°.

TABLEAU LIX. — *Combinaison de l'alcool et de l'acide acétique en présence de l'éther acétique à* 100°.

DURÉE.	1 ÉQ. ALCOOL + 1 AC. ACÉTIQUE. Acide primitif = 100.	1 ÉQ. ALCOOL + 1 ACIDE + 1 ÉTH. ACÉTIQ. Acide primitif = 100.	1 ÉQ. ALCOOL + 1 ACIDE + $1\frac{3}{4}$ ÉTH. ACÉT. Acide primitif = 100.
4 heures	23,6	11,1	10,4
12 heures à 100° et 3 jours à froid.	47,1	33,1	27,0
61 heures à 100° et 9 jours à froid.	58,3	47,2	43,5

On voit, d'après ces nombres, que la présence de l'éther



acétique ralentit l'action. Au début, ce ralentissement est plus marqué ; plus tard il tend à diminuer.

La présence de 1 ou de 1 $\frac{3}{4}$ équivalent d'éther ne produit qu'une faible différence : pourtant le ralentissement croît avec la proportion d'éther, conformément aux prévisions.

4° *Un équivalent d'éther et plusieurs équivalents d'eau, ou 1 équivalent d'acide, 1 équivalent d'alcool et plusieurs équivalents d'eau.*

Nous avons opéré :

D'un côté avec l'éther benzoïque et l'eau ;

D'un autre côté avec l'acide acétique, l'alcool et l'eau.

(*a*). — *Limites.*

Les limites relatives aux divers systèmes où entrent les acides acétique et benzoïque, sont sensiblement les mêmes et exprimées par les nombres suivants :

1 équiv. acide + 1 équiv. alcool.............. 1 équiv. éther + 2 équiv. eau................	66,5
1 équiv. acide + 1 équiv. alcool + 2 équiv. eau... 1 équiv. éther + 4 équiv. eau................	55,9
1 équiv. acide + 1 équiv. alcool + 4 équiv. eau... 1 équiv. éther + 6 équiv. eau................	45,7
1 équiv. acide + 1 équiv. alcool + 15 équiv. eau.. 1 équiv. éther + 17 équiv. eau	25 environ
1 équiv. acide + 1 équiv. alcool + 19 équiv. eau.. 1 équiv. éther + 21 équiv. eau...............	23
1 équiv. éther + 166 équiv. eau................	11 environ

Ces nombres représentent la proportion maximum d'acide qui soit susceptible de demeurer éthérifiée dans les

(1) On trouvera dans une autre partie de notre travail la série régulière des limites relatives à l'influence d'une quantité d'eau progressivement croissante.

systèmes ci-dessus. Ajoutons d'ailleurs que la limite de décomposition d'un éther est complémentaire des nombres précédents, puisque l'acide total = 100.

On voit d'après ces nombres que la limite s'abaisse, à mesure que la proportion d'eau va en augmentant, résultat qu'il était facile de prévoir. Ce qu'il y a cependant de remarquable, c'est qu'un très-grand excès d'eau ne détermine pas la décomposition complète d'un éther.

Voici maintenant les expériences relatives à la marche du phénomène :

(*b*). — *Décomposition de l'éther benzoïque par l'eau.*

TABLEAU LX.

DURÉE.	TEMPÉRATURE.	1 ÉQUIV. ÉTHER + 6HO. Proport. d'éther décomposé.		1 ÉQUIV. ÉTHER + 17HO. Proport. d'éther décomposé.		1 ÉQUIV. ÉTHER + 166HO. Proport. d'éther décomposé.	
		Ether total = 100.	Limite (1) = 100.	Ether total = 100.	Limite (2) = 100.	Ether total = 100.	Limite (3) = 100
7 heures.	200°......	24,1	44,4	37,0	49,3	47,0	52,8

(1) C'est la limite relative à la décomposition, c'est-à-dire 100 — 45,7 = 54,3.
(2) 100 — 25 = 75.
(3) 100 — 11 = 89.

On voit d'abord que la quantité absolue décomposée dans un temps donné augmente avec la proportion d'eau.

La quantité décomposée, rapportée à la limite, augmente également, mais dans un rapport bien moindre. En d'autres termes, la vitesse de la décomposition, croissant avec la quantité d'eau, a cependant été peu différente dans les trois cas, malgré l'énorme excès d'eau employé dans la dernière expérience.

(*c*). — *Formation de l'éther acétique en présence de l'eau, à* 100°.

Nous avons opéré avec équivalents égaux d'acide acétique et d'alcool, en présence de 0, 2, 19 équivalents d'eau.

TABLEAU LXI. — *Combinaison de l'acide acétique et de l'alcool, à équivalents égaux, en présence de l'eau, à* 100°.

DURÉE.	1 ÉQUIV. ACIDE + 1 ÉQUIV. ALCOOL.		1 ÉQUIV. ACIDE + 1 ÉQUIV. ALCOOL + 2HO.		1 ÉQUIV. ACIDE + 1 ÉQUIV. ALCOOL + 19HO.	
	Acide = 100.	Limite = 100.	Acide = 100.	Limite = 100.	Acide = 100.	Limite = 100.
4 heures..	25,8	38,8	21,1	37,6	1,4	6,4
15 heures..	47,4	71,3	33,3	59,5	14,5	64,4
83 heures ..	60,6	91,1	51,7	93,0	21,3	93,0

D'après ces nombres, c'est au début principalement que la présence de l'eau exerce son influence sur la vitesse de l'éthérification. Elle ralentit la combinaison, et son action est surtout prononcée avec le dernier système, celui qui renferme la plus grande quantité d'eau. En effet, en comparant les nombres réduits à la limite, on voit que la combinaison a procédé d'abord six fois aussi lentement en présence de 19 équivalents d'eau; en présence de 2 équivalents, le ralentissement initial est très-faible.

Le ralentissement au début avec 19HO est un fait du même ordre que celui qui a été déjà signalé à plusieurs reprises à l'occasion de l'éther acétique, de l'éther valérique, etc. Dans toutes ces circonstances, il est suivi d'une accélération : ici notamment, la proportion moyenne combinée en une heure, laquelle était égale dans ce système à 1,6 (de la limite) pendant les quatre premières heures, s'est élevée à 5,3 pendant les onze heures suivantes.

Au bout de ce temps, les trois systèmes expérimentés ne sont pas très-éloignés les uns des autres. A mesure qu'ils approchent de la limite, les proportions relatives éthérifiées tendent à se confondre.

Ces faits sont très-intéressants pour l'étude des transformations qui ont lieu dans les liqueurs vineuses, parce qu'ils montrent que les résultats généraux relatifs à l'éthérification que nous signalons ici sont applicables à l'interprétation des phénomènes qui se produisent dans des liqueurs très-diluées, tels que les liquides alcooliques employés dans l'économie.

En effet, c'est à des réactions de ce genre que peuvent être attribués une partie des changements progressifs que le temps amène dans les vins et dans les diverses matières spiritueuses. Le jus de raisin renferme des sucres, c'est-à-dire des corps dont le rôle est analogue à celui des alcools ; il contient également de l'acide tartrique et divers autres acides : il est probable que ces sucres et ces acides sont en partie combinés les uns avec les autres. La fermentation détruit peu à peu les sucres, en tout ou en partie ; elle développe de l'alcool ordinaire, en abondance ; de la glycérine, en proportion sensible ; divers alcools homologues de l'alcool ordinaire, en très-petite quantité. En même temps l'acide tartrique subsiste, au moins en partie ; l'acide succinique, l'acide lactique, parfois même l'acide acétique et divers autres, apparaissent dans le vin. Entre ces divers acides et ces divers alcools se produisent nécessairement des réactions réciproques, de l'ordre de celles que nous avons étudiées dans le cours de ce travail. De là des changements successifs, et qui se prolongent pendant des années, dans l'état de combinaison des acides et des alcools ; de là la formation lente de certains composés éthérés, la destruction lente de certains autres, l'apparition de produits sapides et odorants dont la proportion croissante modifie peu à peu les propriétés des vins et celles des liqueurs spiritueuses.

Des réactions semblables et parfois même plus rapides se développent toutes les fois que l'on a recours à l'alcool pour dissoudre des composés acides : ces réactions ont lieu, même en présence d'une grande quantité d'eau. Le chaleur les accélère. Elles introduisent dans les observations une complication inattendue, en donnant naissance, au sein des composés sur lesquels on opère, à certaines substances étrangères, dont on néglige presque toujours l'influence.

Dans l'économie animale et dans l'économie végétale, on rencontre à chaque instant des acides, des principes sucrés et autres, analogues aux alcools, des corps gras neutres, tels que les huiles et les graisses, enfin divers autres composés comparables aux éthers. De là résultent nécessairement une infinité de réactions de l'ordre de celles que nous avons développées, une infinité d'applications des lois et des faits généraux qui résultent de nos expériences.

Après avoir exposé les expériences que nous avons faites pour étudier les conditions générales qui président à la formation et à la décomposition des éthers, nous croyons utile de résumer en peu de mots la marche de ce genre de réactions, afin de mettre en évidence ce qu'elles présentent de caractéristique, relativement au jeu des affinités.

En général, la combinaison d'un acide avec une base s'accomplit dans un intervalle de temps très-court, au bout duquel l'équilibre devient parfait, toutes les fois que l'acide et la base peuvent être placés en contact convenable, soit qu'ils se trouvent tous deux mélangés à l'état liquide, ou à l'état de dissolution dans un même menstrue, tel que l'eau, soit qu'ils se trouvent tous deux mélangés à l'état gazeux. L'état de dilatation des systèmes n'exerce pas ici d'influence bien appréciable pour ralentir la réaction, soit que l'acide et la base soient liquides ou gazeux, soit qu'ils se trouvent disséminés au sein d'un dissolvant commun.

La combinaison d'un acide avec un alcool s'opère tout

autrement. Quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place, alors même que l'on agit dans des milieux liquides ou gazeux, parfaitement homogènes, et qui demeurent tels pendant toute la durée des expériences, la réaction commence avec lenteur. Parfois elle éprouve au début une certaine accélération, suivie dans tous les cas d'un ralentissement qui va toujours croissant. Au bout d'un temps très-long, qui peut dépasser une année, si l'on opère à la température ordinaire, l'équilibre n'est point encore établi. Cependant la réaction tend vers un terme défini, dont elle se rapproche sans cesse, de façon à n'en différer que d'une quantité moindre que toute grandeur donnée par expérience. Peut-être même n'atteint-t-elle jamais ce point d'équilibre d'une manière absolue, si ce n'est au bout d'un intervalle de temps infini. Ajoutons enfin que la réaction est d'autant plus lente que le système est plus dilaté, soit que cette dilatation résulte de l'état gazeux, soit qu'elle reconnaisse pour cause la dissolution dans un même véhicule.

C'est en nous appuyant sur ces derniers faits que nous allons tâcher de nous rendre compte de la lente progression des réactions éthérées.

Supposons, en effet, la combinaison d'une certaine quantité d'alcool et d'acide accomplie, ce qui exige un certain temps, et comparons l'état actuel du système avec son état initial. La quantité de matière susceptible de réagir, qui se trouvait contenue dans un espace déterminé, a diminué, puisqu'une partie est entrée en combinaison. Par conséquent, l'état de dilatation de la matière s'est accru ; le temps nécessaire pour combiner une nouvelle proportion d'acide et d'alcool, égale à celle qui se trouve déjà éthérifiée, est devenu plus considérable. A mesure que la combinaison avance, cet intervalle de temps augmente continuellement. On voit ici comment s'explique le ralentissement indéfini de la réaction.

Il faut encore rendre compte d'un fait très-important, et qui indique l'intervention d'une influence toute différente des précédentes, mais que nous avons cru pouvoir envisager comme une perturbation secondaire : nous voulons parler du ralentissement initial, suivi d'une accélération, double phénomène observé dans plusieurs cas d'éthérification. Ces effets semblent annoncer l'existence, au début, d'une certaine résistance à la combinaison, d'une sorte d'inertie qui doit être vaincue et qui ne l'est que peu à peu et au bout d'un intervalle de temps déterminé. Ce genre d'inertie initiale se manifeste d'ailleurs assez fréquemment dans les phénomènes chimiques.

Après avoir tâché d'expliquer comment le temps peut intervenir d'une manière si marquée dans la réaction des acides sur les alcools, il nous reste à chercher pourquoi le rôle du temps est au contraire si peu accusé dans la réaction des acides sur les bases. Cette différence fondamentale entre les éthers et les sels nous paraît due surtout à deux causes, savoir l'absence de conductibilité électrique dans les alcools, comme dans les éthers, et la faiblesse des dégagements calorifiques qui ont lieu durant la réaction des acides sur les alcools.

Le rôle de cette dernière cause est facile à comprendre, car on sait combien de réactions sont accélérées par les dégagements mêmes de chaleur auxquels elles donnent naissance; c'est ainsi que, dans la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, sous l'influence de l'étincelle électrique, la combustion, commencée en un point, élève aussitôt la température des points voisins jusqu'à déterminer leur inflammation : de là une propagation presque instantanée de la réaction dans toute la masse. Au contraire, la combinaison de l'azote et de l'oxygène, sous l'influence de cette même étincelle, ne dégage pas assez de chaleur pour propager l'action dans les parties voisines : de là la lenteur excessive de cette combinaison.

Mais une cause toute différente de la précédente intervient pour activer les réactions salines, tandis que cette même cause ne joue aucun rôle appréciable dans les réactions des éthers : nous voulons parler de la conductibilité électrique.

C'est un fait très-remarquable que les éthers ne conduisent pour ainsi dire pas l'électricité, ou plutôt qu'ils ne peuvent former, ni directement ni indirectement, cette chaîne électrolytique qui caractérise les sels et dont l'existence joue un si grand rôle dans la plupart de leurs réactions.

Dans un système homogène, formé par un acide et par une base, dès que la réaction des deux corps commence, elle se propage en général et s'accomplit partout presque instantanément, parce que les corps réagissants constituent une chaîne conductrice, et qu'il en est de même des produits de leur réaction. Voilà sans doute pourquoi la réaction dure un temps extrêmement court, alors même qu'elle s'opère dans des systèmes gazeux ou disséminés au sein d'un dissolvant.

Rien de semblable ne paraît arriver dans un système formé d'acide et d'alcool. Dans un pareil système, les molécules combinées sur un point demeurent indépendantes des molécules voisines non combinées; il faut que la diffusion, toujours lente dans ses effets, ait écarté l'eau et l'éther produits et ramené de nouvelles molécules d'acide et d'alcool dans leur sphère d'activité réciproque, pour que la combinaison recommence. On conçoit dès lors que l'action éprouve un ralentissement progressif, par suite de la raréfaction des corps réagissants qui résulte de cette action même; on comprend également que la combinaison soit ralentie extrêmement par la dilatation, que celle-ci résulte de l'état gazeux, ou bien de l'état de dissolution. Peut-être même les différences que nous avons observées entre le rôle des alcools et le rôle des acides dans l'éthérification, et, en

particulier, la prépondérance de ces derniers, au point de vue de l'accélération des réactions, sont-elles dues à la conductibilité propre des acides, plus grande que celle des alcools.

Remarquons enfin que ces différences entre la décomposition électrolytique des sels et celle des éthers se retrouvent dans l'étude d'un grand nombre d'autres phénomènes qui s'effectuent, comme les réactions des éthers, avec fixation ou séparation des éléments de l'eau, sans pouvoir cependant être assimilés à la combinaison, ou à la séparation, d'un acide et d'une base. Telles sont, par exemple, la formation et la décomposition des corps qui renferment de l'eau de cristallisation et surtout celles des amides. Or, dans ces diverses réactions, le temps intervient fréquemment, comme dans les réactions des éthers.

On sait en effet qu'un grand nombre de sels et d'autres composés chimiques peuvent fixer les éléments de l'eau pour constituer des hydrates définis; mais cette hydratation ne s'opère pas instantanément, même alors que les sels sont dissous dans l'eau. Au contraire, le temps intervient dans ces hydratations, aussi bien que dans la formation des éthers. On a reconnu ce rôle du temps, dans un grand nombre de cas d'hydratation, par l'étude des variations progressives qui surviennent dans les densités, les pouvoirs rotatoires, les colorations, les sursaturations, les solubilités, etc.; il est probable qu'il est très-général dans la formation des hydrates salins et des corps analogues.

Le rôle du temps est encore mieux caractérisé dans les réactions des amides; on retrouve ici d'une manière frappante la plupart des phénomènes que nous avons décrits dans l'étude des éthers. Ces phénomènes sont rendus plus décisifs encore par le contraste qui existe entre les amides et les sels ammoniacaux, dont les amides dérivent par déshydratation. Un sel ammoniacal et l'amide correspondant peuvent tous deux fournir de l'ammoniaque et un acide,

par leur dédoublement. Mais, tandis que les sels ammoniacaux sont conducteurs et électrolysables à la façon de tous les autres sels, les amides ne peuvent se dédoubler sous l'influence de l'électricité, ni des autres agents, à moins de fixer au préalable les éléments de l'eau. Il y a là une analogie remarquable entre les amides et les éthers; cette analogie est très-propre à mettre en lumière les différences de constitution qui séparent les sels de ces mêmes éthers.

D'après ces faits et ces rapprochements généraux, on voit que les affinités chimiques s'exercent suivant deux modes essentiellement différents, suivant qu'elles donnent lieu aux sels ordinaires et ammoniacaux ou bien aux amides et aux éthers. Dans le premier cas, elles obéissent aux lois de la conductibilité électrique et de l'électrolyse; leurs effets sont presque instantanés. Au contraire, dans le second cas, les effets demeurent en dehors des lois ordinaires de la conductibilité électrique. De là les différences signalées et surtout l'intervention du temps, c'est-à-dire de ce même élément qui joue un si grand rôle dans les métamorphoses des êtres vivants.

ESSAI D'UNE THÉORIE SUR LA FORMATION DES ÉTHERS;

PAR M. BERTHELOT.

Nous nous sommes bornés jusqu'ici à exposer les faits observés, sans les rattacher à aucune loi théorique et sans en tirer de déductions autres que celles qui résultent immédiatement des expériences elles-mêmes. Il n'est cependant pas sans intérêt de suivre les conséquences d'une hypothèse à laquelle on est conduit tout naturellement par l'étude des phénomènes et dont les déductions numériques se

vérifient avec une précision que la complication et la variété des réactions rendent fort remarquable.

Considérons un système liquide, homogène, maintenu à une température constante et formé, à l'origine, par des équivalents égaux, A et B, d'acide et d'alcool. Cherchons suivant quelle loi les réactions qui produisent l'éther vont s'accomplir. Soient Ay et By les quantités respectives d'acide et d'alcool qui ont réagi après le temps x; les masses libres qui restent en présence sont A $(1-y)$ et B $(1-y)$, et leur action sera d'autant moins énergique que y sera plus grand. Nous savons même que cette action devient nulle lorsque, les quantités Al et Bl ayant réagi, le système est parvenu à l'état final vers lequel il converge indéfiniment, ainsi que cela a été expliqué dans le Mémoire.

Dans cet état final, une partie de l'acide et une partie de l'alcool demeurent libres, à cause de la présence de l'eau qui a été formée aux dépens de la partie éthérifiée, et qui tend à exercer une action décomposante, en sens inverse de la combinaison.

Nous admettrons en conséquence la relation

$$(1) \qquad dy = K\left(1 - \frac{y}{l}\right)^2 dx,$$

K étant une constante qui dépend de la nature des liquides et de la température fixe à laquelle se fait l'expérience. Le facteur $\left(1-\frac{y}{l}\right)^2$ que nous introduisons, satisfait à toutes les conditions énoncées, puisqu'il diminue lorsque y augmente, et devient nul dans l'état limite qui correspond à $y = l$. Mais une infinité d'autres fonctions seraient dans le même cas. Les considérations qui nous ont conduit à adopter la forme ci-dessus sont les suivantes :

Il y a équilibre, par hypothèse, lorsque, les masses Al et Bl étant mutuellement éthérifiées, la liqueur contient

encore une quantité A $(1 - l)$ d'acide en présence de B $(1 - l)$ d'alcool. Pendant le cours de l'expérience, la portion déja combinée peut donc neutraliser à chaque instant une portion des liquides non encore altérés, et cette portion est naturellement proportionnelle à la quantité d'éther déjà formée. Si donc A l et B l, par leur réunion, neutralisent, comme l'expérience nous l'a appris, A $(1 - l)$ et B $(1 - l)$, c'est-à-dire empêchent entre eux toute action ultérieure, Ay et By neutraliseront de même des portions Az et Bz d'acide et d'alcool déterminées par la proportion

$$\frac{l}{1-l} = \frac{y}{z},$$

qui donne

$$z = y\left(\frac{1}{l} - 1\right);$$

par conséquent, lorsque la quantité d'acide éthérifié est Ay, la quantité rendue inactive est A $\left(\frac{1}{l} - 1\right) y$ et la quantité disposée à agir est

$$A\left[1 - y - \left(\frac{1}{l} - 1\right) y\right] = A\left(1 - \frac{y}{l}\right).$$

La quantité correspondante d'alcool est évidemment

$$B\left(1 - \frac{y}{l}\right).$$

En définitive notre équation exprime que *la quantité d'éther produite à chaque instant est proportionnelle au produit des masses actives qui sont en présence.*

La constante K dépend, nous l'avons dit, de la température et de la nature des liquides; on peut admettre qu'elle soit

le produit de trois facteurs : l'un m, fonction de la température ; le second μ, coefficient spécifique de l'acide ; le dernier ν, coefficient spécifique de l'alcool. Par suite, l'équation différentielle prend la forme suivante :

$$(2) \qquad dy = m\mu\nu \left(1 - \frac{y}{l}\right)^2 dx.$$

Effectuons l'intégration et déterminons la constante qu'elle introduit par cette condition que la quantité combinée soit nulle au commencement de l'expérience, nous trouvons

$$(3) \qquad 1 = \left(\frac{m\mu\nu}{l} x + 1\right)\left(1 - \frac{y}{l}\right).$$

Ceci représente une hyperbole équilatère, rapportée à des axes parallèles à ses asymptotes. La forme de cette courbe s'accorde avec la marche du phénomène qu'elle est destinée à exprimer. Elle tend d'ailleurs vers l'asymptote $y = l$, qui représente la limite de la combinaison. Pour l'acide acétique en particulier, $l = 66,5$.

Mais nous pouvons aller plus loin et pousser la théorie jusqu'au calcul numérique des quantités éthérifiées : ceci va nous permettre de comparer les résultats du calcul à ceux de l'expérience, pour toutes les séries exécutées à des températures constantes. Une seule donnée numérique, choisie autant que possible dans la période moyenne de l'éthérification (1), détermine la courbe et permet de calculer une série entière. Voici les applications.

L'éthérification de l'acide acétique à 100° se représente

(1) Nous négligeons ici l'accélération initiale, dont la valeur est faible et qui paraît due à une influence différente de celles que nous avons envisagées dans les calculs. Il serait facile d'en tenir compte dans l'équation différentielle ; mais c'est une complication qu'il nous a paru inutile d'introduire.

par la formule suivante :

$$(4) \qquad 1 = (0,17x + 1)(1 - 0,015y).$$

VALEURS DE x.	VALEURS DE y	
	Calculées.	Trouvées.
4 heures.........	27,0	25,8
5...............	30,6	31,0
9...............	40,3	41,2
15...............	47,8	47,4
32...............	56,3	55,7
60...............	60,7	59,0
83...............	62,3	60,6
150...............	64,1	65,0

L'éthérification du même acide, entre 6° et 9°, se représente par la formule suivante :

$$(5) \qquad 1 = (0,0004x + 1)(1 - 0,015y),$$

dans laquelle x représente des heures, ou, ce qui revient au même,

$$1 = (0,0095x + 1)(1 - 0,015y),$$

dans laquelle x représente des jours.

VALEURS DE x.	VALEURS DE y	
	Calculées.	Trouvées.
1 jour.............	0,6	0,9
8 jours...........	4,8	7,3 (1)
20................	10,7	11,8
34................	16,2	16,2
49................	21,1	21,0
72................	27,0	26,0
95................	31,5	30,0

(1) Accélération initiale qui a été négligée dans le calcul.

L'éthérification du même acide à 85° se représente par la formule suivante :

$$(6) \qquad 1 = (0,074x+1)(1-0,015y).$$

VALEURS DE x.	VALEURS DE y	
	Calculées.	Trouvées
1 h. 15 m..........	5,7	5,9
3 h. 15 m..........	12,9	12,8

L'éthérification du même acide vers 170° se représente par la formule suivante (1) :

$$(7) \qquad 1 = (8,5x+1)(1-0,015y)$$

(1) Cette formule ne doit être regardée que comme approximative, parce que l'expérience qui la détermine est très-voisine de la limite.

VALEURS DE x.	VALEURS DE y	
	Calculées.	Trouvées.
3 heures..........	64,1	64,1
42................	66,6	66,5

Les formules (4), (5), (6), (7) permettent de comparer la marche de l'éthérification à diverses températures. On voit que le coefficient de x, qui est proportionnel à l'influence de la température, varie avec une extrême rapidité, puisqu'il a les valeurs suivantes :

vers	8°........	0,0004
à	85°........	0,0740
à	100°........	0,1700
vers	170°........	8,5000

Les nombres comparés dans les tableaux ci-dessus montrent que notre théorie conduit à une expression numérique très-approchée du phénomène, surtout si l'on tient compte, d'une part, des erreurs d'expérience, et, d'autre part, des circonstances accessoires négligées.

Pour poursuivre la comparaison des résultats du calcul avec ceux de l'expérience, il est nécessaire de nous appuyer sur quelques-unes des conséquences générales qui découlent de nos formules.

Comparons, soit un même système à deux températures différentes, soit deux systèmes différents à la même température, soit enfin deux systèmes différents (1) à deux températures différentes; désignons sous le nom de *condensa-*

(1) Nous supposons toujours que ces systèmes sont liquides, homogènes et formés à équivalents égaux.

tion le rapport $\frac{l-y}{l}$ ou $1-\frac{y}{l}$, entre la quantité $l-y$ qui n'est pas encore combinée actuellement, tout en étant susceptible de l'être plus tard, et la quantité l qui représente la quantité totale de matière éthérifiable, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience. Cette condensation joue le principal rôle dans l'éthérification, puisque sa diminution progressive, opérée par le fait même de la combinaison, répond précisément à la diminution de la matière active contenue dans l'unité de volume. Or il est facile de démontrer, à l'aide de l'équation fondamentale (3), que dans deux systèmes, tels qu'ils viennent d'être définis,

Les quantités totales d'éther formées au bout d'un même intervalle de temps sont proportionnelles à l'état de condensation des systèmes à la fin de cet intervalle, théorème qui répond à la formule suivante :

$$(8) \qquad \frac{y_1}{y_2} = \left(\frac{m_1 \mu_1 \nu_1}{m_2 m_2 \nu_2}\right) \frac{1-\frac{y_1}{l_1}}{1-\frac{y_2}{l_2}}.$$

La relation (8) est très-importante, car elle permet d'étendre les résultats obtenus avec un système déterminé, à tous les autres systèmes. En effet :

1° Il suffit de connaître la marche de la combinaison d'un acide avec un alcool, à une température déterminée, et de posséder une seule donnée relative à la marche de la combinaison du même acide et du même alcool à une autre température, pour déduire des nombres relatifs à la première température la marche entière du phénomène à la seconde température.

2° La marche de la combinaison d'un acide avec un alcool, à une certaine température, étant connue, une seule donnée détermine la marche de la combinaison d'un autre acide avec un autre alcool, à la même température.

3° La marche de la combinaison d'un acide avec un alcool, à une certaine température, étant connue, une seule donnée relative au même système à une seconde température, et une donnée simultanée relative à un autre système, à la seconde température, déterminent la marche de la combinaison dans ce second système.

On peut pousser la théorie jusqu'à des conséquences plus éloignées encore; en effet, nous allons montrer que l'on peut calculer les quantités éthérifiées dans un système qui a subi l'influence de températures variables, pourvu que l'on connaisse les quantités éthérifiées dans un système analogue, formé par un acide et un alcool différents, mais qui a subi l'influence de conditions tout à fait identiques à celles du premier système. C'est ici l'une des épreuves les plus rigoureuses auxquelles on puisse exposer nos formules, et c'est en même temps l'une de leurs applications les plus intéressantes, puisqu'elle permet de calculer la marche numérique de l'éthérification dans celles de nos séries qui ont été expérimentées à la température ambiante, c'est-à-dire à une température tantôt ascendante, tantôt descendante, et qui, dans le cours d'une année, a varié depuis 0° jusqu'à 25° environ.

Soit en effet un système liquide, formé par un acide et par un alcool à équivalents égaux, et soumis à diverses températures se succédant dans un ordre quelconque; soit un second système liquide, formé par un autre acide et par un autre alcool, à équivalents égaux, et qui passe par la même série de températures que le premier système et simultanément : *les quantités totales qui se trouvent éthérifiées dans ces deux systèmes à un moment quelconque sont proportionnelles à l'état actuel de condensation des systèmes* (1).

(1) Voici la démonstration. Supposons que les deux systèmes traversent une suite de températures t_1, t_2, t_3,..., et soient m_1, m_2, m_3,..., les coefficients qui expriment l'influence de ces températures.

A la température t_1, l'éthérification sera représentée dans le premier sys-

Ce théorème est la traduction de la formule suivante :

$$(9) \qquad \frac{y_1}{y_2} = \left(\frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2}\right) \frac{1 - \frac{y_1}{l_1}}{1 - \frac{y_2}{l_2}}.$$

---

tème par la courbe

$$\left(\frac{m_1 \mu_1 \nu_1}{l_1} x + 1\right)\left(1 - \frac{y}{l_1}\right) = 1,$$

dans le second système par la courbe

$$\left(\frac{m_1 \mu_2 \nu_2}{l_2} x + 1\right)\left(1 - \frac{y'}{l_2}\right) = 1.$$

Les deux courbes commencent à l'origine ($x = 0$, $y = 0$), d'où il suit que dans les deux arcs parcourus on a les relations

$$m_1 \mu_1 \nu_1 x = \frac{y}{1 - \frac{y}{l}} \quad \text{et} \quad \frac{y}{y'} = \left(\frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2}\right) \frac{1 - \frac{y}{l_1}}{1 - \frac{y'}{l_2}},$$

La seconde température t_2 commence au moment où la première courbe est arrivée au point (x_1, y_1) et la seconde courbe au point (x_1, y'_1); y_1, y'_1 satisfont d'ailleurs aux relations ci-dessus. Pendant toute la durée de la température t_2, l'équation différentielle (2) continue d'être satisfaite. Mais dans son intégrale il faut introduire de nouvelles constantes, à savoir C pour le premier système et C′ pour le second système, ces constantes étant déterminées par les nouvelles origines (x_1, y_1) et (x_1, y'_1); d'où l'on tire

$$C = \frac{1}{1 - \frac{y_1}{l_1}} - \frac{m_2 \mu_1 \nu_1}{l_1} x_1; \quad C' = \frac{1}{1 - \frac{y'_1}{l_2}} - \frac{m_2 \mu_2 \nu_2}{l_2} x_1;$$

par suite, la courbe parcourue par le premier système devient

$$\left[\frac{m_2 \mu_1 \nu_1}{l_1}(x - x_1) + \frac{1}{1 - \frac{y_1}{l_1}}\right]\left(1 - \frac{y}{l_1}\right) = 1,$$

d'où l'on tire

$$m_2 \mu_1 \nu_1 (x - x_1) = \frac{y}{1 - \frac{y}{l_1}} - \frac{y_1}{1 - \frac{y_1}{l_1}}.$$

D'où il résulte que deux valeurs correspondantes y_1, y'_1 étant connues par expérience, suffisent pour déterminer le rapport constant $\left(\frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2}\right)$. Ce rapport, que nous désignerons sous le nom de *rapport spécifique,* est indépendant de la température. Une fois connu, il permet de calculer toutes les valeurs de y, pourvu que l'on connaisse par expérience les valeurs de y' correspondantes.

Soumettons ces raisonnements à l'épreuve de l'expérience.

Nous avons étudié comparativement l'éthérification des trois systèmes suivants :

1° Alcool ordinaire et acide acétique (tableau X et courbe de la *Pl. I, fig.* 1);

Or

$$m_1 \mu_1 \nu_1 x_1 = \frac{y_1}{1 - \frac{y_1}{l_1}};$$

donc on a maintenant dans le premier système la relation,

$$[m_2(x - x_1) + m_1 x_1] \mu_1 \nu_1 = \frac{y}{1 - \frac{y}{l_1}}.$$

De même dans le second système

$$[m_2(x - x_1) + m_1 x_1] \mu_2 \nu_2 = \frac{y'}{1 - \frac{y'}{l_2}};$$

donc on a encore entre les ordonnées des deux courbes qui répondent à une même abscisse la relation

$$\frac{y}{y'} = \frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2} \frac{1 - \frac{y}{l_1}}{1 - \frac{y'}{l_2}},$$

et ainsi de suite de proche en proche pour tous les arcs correspondants dans les deux éthérifications.

2° Alcool ordinaire et acide valérique (tableau XII et courbe de la *Pl. I, fig.* 1);

3° Glycérine et acide acétique (tableau XV et courbe de la *Pl. I, fig.* 1).

Les expériences ont duré une année entière, dans les conditions variables de la température ambiante, laquelle a oscillé de 0° à 25° environ. Les trois systèmes, placés dans le même lieu et dans des vases pareils, ont passé exactement par les mêmes alternatives.

Comparons d'abord le premier système (alcool et acide acétique) au second (alcool et acide valérique). Nous trouvons, pour la valeur moyenne du *rapport spécifique* $\frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2}$, le nombre 0,22.

Si nous calculons à l'aide de ce rapport l'éthérification de l'acide valérique au moyen des nombres y' relatifs à l'acide acétique, nous obtenons le tableau suivant :

Éthérification de l'acide valérique, déduite de celle de l'acide acétique.

VALEURS DE y' (Acide acétique).	VALEURS DE y CORRESPONDANTES (AC. VALÉRIQUE)	
	Calculées.	Trouvées.
14,0	3,7	3,2
38,3	15,2	18,0 (1)
46,8	22,6	21,8
48,1	24,0	22,8
53,7	31,4	31,4

(1) Accélération initiale qui a été négligée dans le calcul.

Les nombres sont aussi voisins qu'on peut l'espérer.

puisqu'ils sont déduits, les uns d'hypothèses approximatives, les autres d'expériences susceptibles de petites erreurs.

Voici le même calcul appliqué à la combinaison de la glycérine avec l'acide acétique : nous déduirons les nombres y relatifs à cette combinaison des nombres y' relatifs à l'acide acétique et à l'alcool. Ici la valeur moyenne du *rapport spécifique* $\frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2} = 2,2$.

Combinaison de la glycérine avec l'acide acétique, déduite de celle de l'alcool avec le même acide.

VALEURS DE y' (Alcool).	VALEURS DE y CORRESPONDANTES (GLYCÉRINE)	
	Calculées.	Trouvées.
26,0	39,7	39,9
38,3	51,0	49,1
46,8	57,3	55,9
48,1	58,2	57,7
53,7	61,7	61,8
54,7	62,4	62,8

Il est difficile de ne pas être frappé du rapprochement qui existe entre les quantités calculées et les quantités déduites de l'expérience; il est probable qu'aucune hypothèse simple, différente de celle qui a été faite, ne conduirait à une expression aussi approchée des phénomènes.

Voici une autre relation théorique qui mérite d'être remarquée. Si l'on compare un même système à deux températures différentes, ou deux systèmes différents *qui ont la même limite*, soit à la même température, soit à deux températures différentes, *les temps nécessaires pour for-*

mer des quantités équivalentes d'éther neutre sont dans un rapport constant. Car on a en général

$$\frac{m_1 \mu_1 \nu_1}{m_2 \mu_2 \nu_2} \frac{x_1}{x_2} = \frac{1 - \frac{y_1}{l_2}}{1 - \frac{y_1}{l_1}};$$

si donc $l_1 = l_2$,

$$(10) \qquad \frac{x_1}{x_2} = \frac{m_2 \mu_2 \nu_2}{m_1 \mu_1 \nu_1}.$$

L'emploi de cette relation dans la pratique est restreint, parce que les limites ne sont pas absolument identiques, et parce qu'une petite variation dans les quantités éthérifiées répond à un intervalle de temps de plus en plus considérable, à mesure que l'éthérification approche de son terme, ce qui exagère les effets de la moindre erreur d'expérience.

Cependant cette formule peut rendre quelques services; nous allons montrer par le seul exemple que nous ayons pu tirer directement et sans interpolation de nos expériences jusqu'à quel point elle se vérifie dans l'éthérification de l'acide acétique.

A 100°, 4 heures produisent 25,8 d'éther acétique; tandis que 72 jours, entre 6° et 8°, ont produit 26,0, c'est-à-dire sensiblement la même quantité;

Le rapport de ces temps est égal à $\frac{72 \times 24}{4} = 18 \times 24$.

D'un autre côté, 5 heures à 100° ont produit 31,0 d'éther acétique; tandis que 95 jours, entre 6° et 8°, ont produit 30,0, presque la même quantité;

Le rapport de ces temps est égal à $\frac{95 \times 24}{5} = 19 \times 24$,

c'est-à-dire presque identique au précédent.

Après avoir soumis nos formules à l'épreuve des applications numériques, *sans omettre aucun résultat* parmi ceux qui ont été déterminés avec une exactitude suffisante et qui se prêtent au calcul théorique, nous allons en déduire une conséquence intéressante relativement à l'éthérification dans deux systèmes différents : il s'agit des *températures correspondantes*.

Si deux systèmes ont la même limite, la marche de l'éthérification dans l'un d'eux, à une température déterminée, sera en général exactement la même que la marche de l'éthérification dans l'autre système, à une autre température : en d'autres termes, les courbes relatives à ces deux systèmes seront identiques deux à deux, mais à des températures différentes. Pour déterminer ces températures correspondantes, il suffit d'identifier les coefficients de x dans la courbe fondamentale (3), c'est-à-dire de poser

$$m_1 \mu_1 \nu_1 = m_2 \mu_2 \nu_2,$$

d'où l'on tire

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2}. \tag{11}$$

Ce qui signifie que pour les températures correspondantes le rapport des constantes relatives à la température est en raison inverse des produits constants relatifs à l'acide et l'alcool. C'est la même quantité que nous avons désignée sous le nom de *rapport spécifique* (p. 120).

Il suffit donc de connaître par expérience les coefficients de x dans la courbe fondamentale (3), à diverses températures et dans un système déterminé, pour pouvoir calculer, à l'aide d'une seule expérience relative à un second système, qui a la même limite, les températures correspondantes à celles du premier système.

Soit, par exemple, la formation de l'éther éthylbenzoïque et celle de l'éther éthylacétique. La limite relative au premier système est égale à 67,0; celle du second, à 66,5; ce sont les mêmes valeurs, dans les limites de l'expérience.

Or d'après le tableau XLIII, à 170°, au bout de trois heures l'éther éthylbenzoïque se forme dans la proportion de.. 24,1
l'éther éthylacétique, dans la proportion de....... 64,1

D'où l'on tire le rapport spécifique du système éthylbenzoïque, comparé au système éthylacétique :

$$\frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_2 \nu_2} = 0,023.$$

On vient d'exposer comment la connaissance de ce nombre permet de calculer l'éthérification de l'acide benzoïque à toute température, pour laquelle on connaît la marche de l'éthérification de l'acide acétique. Cherchons maintenant à quelle température la formation de l'éther acétique s'opère suivant la même courbe qui règle la formation de l'éther benzoïque à 170°; cette courbe est la suivante :

$$(0,19x + 1)(1 - 0,015y) = 1.$$

Reportons-nous à la série des nombres indiqués p. 116, et représentons-les par un tracé graphique, sans cependant figurer une courbe complète, ce qui ne pourrait se faire, faute de données expérimentales assez multipliées. Il est facile de voir ainsi que le coefficient 0,19 caractérise l'éthérification de l'acide acétique à une température comprise entre 100° et 104°. Les températures 104° et 170° sont donc sensiblement correspondantes pour les deux systèmes éthylacétique et éthylbenzoïque. L'acide le plus volatil répond à la température la moins élevée; mais la différence de ces deux nombres, c'est-à-dire 66°, est bien plus faible que celle des points d'ébullition des acides (130° environ).

Du reste il est possible que cette différence ne soit plus la même pour deux températures correspondantes différentes (1); ceci dépend de la loi inconnue qui lie les coefficients de x avec la température (2).

Pour n'omettre aucun résultat d'expérience, nous pouvons encore calculer le rapport spécifique du système éthylbutyrique comparé au système éthylacétique, à l'aide des nombres du tableau XLI obtenus à 100°. Ce rapport est égal à 0,39.

Quant aux températures correspondantes dans ces deux systèmes, leur calcul ne peut plus se faire avec la même rigueur que pour le système éthylbenzoïque, puisque les limites ne sont pas identiques, mais seulement très-voisines. Cependant on trouve par des données graphiques que le coefficient de la courbe de l'acide butyrique à 100° est presque identique avec celui d'une courbe que l'acide acétique présente à une température comprise entre 75° et 83°. La différence des températures correspondantes est de 20° environ, c'est-à-dire bien plus faible que celle des points d'ébullition (163° — 120° = 43°).

---

(1) Cependant si l'on calcule graphiquement le coefficient de la courbe du système éthylbenzoïque à 85°, on trouve qu'elle est la même que celle de l'acide acétique à une température comprise entre 10° et 20° environ : la différence des deux températures correspondantes est donc à peu près la même que pour le même système à 170°.

(2) Si nous supposons que pour deux systèmes déterminés la différence des températures correspondantes soit constante, il en résulte une relation générale à laquelle doit satisfaire le coefficient m. Parmi les fonctions qui peuvent obéir à cette relation, la plus simple paraît être la suivante

$$m = nA^t \quad \text{ou} \quad m = a + nA^t$$

dans laquelle t exprime la température, A et a sont des constantes indépendantes de la nature particulière du système, c'est-à-dire communes à tous les éthers; n est une constante spéciale à chaque système.

La marche de cette fonction s'accorde d'ailleurs avec la variation rapide des coefficients indiqués à la page 116; mais les données expérimentales, quoique concordantes, ne sont pas assez nombreuses pour autoriser à l'adopter définitivement.

Terminons en rappelant la liste des rapports spécifiques des divers acides dont nous avons étudié la combinaison avec l'alcool ordinaire; cette même liste s'étend à leur union avec les alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^{2}$, ce qui donne à ses applications une grande généralité :

Acide acétique..........	1,00
Acide butyrique.........	0,39
Acide valérique.........	0,22
Acide benzoïque.........	0,023

Ces nombres donnent une idée de la vitesse relative avec laquelle s'exerce l'affinité des divers acides par l'alcool. On remarquera qu'ils décroissent rapidement, à mesure que l'équivalent des acides augmente, mais sans présenter de relation simple avec cet équivalent.

Jusqu'ici nous avons examiné une seule classe de réactions, celles qui se passent dans un système liquide, formé d'acide et d'alcool, à équivalents égaux, et nous avons poussé les conséquences de nos hypothèses jusqu'à la représentation numérique de toutes les expériences auxquelles elles peuvent s'appliquer, sans en excepter aucune.

Quant aux systèmes liquides réciproques des précédents, c'est-à-dire formés par 1 équivalent d'éther neutre et 2 équivalents d'eau, l'équation différentielle de la décomposition qui s'y opère, et la courbe qui représente cette décomposition, doivent être exactement de même forme que l'équation (2) et la courbe (3); seulement la limite l est complémentaire, et les constantes m, μ, ν, ont des valeurs différentes. Mais les conditions de solubilité réciproque entre l'eau et les éthers neutres sont trop imparfaites pour qu'il y ait intérêt à poursuivre des comparaisons numériques.

Les réactions qui s'opèrent entre 1 équivalent d'acide et plusieurs équivalents d'alcool, ou bien entre 1 équiva-

lent d'alcool et plusieurs équivalents d'acide, avec ou sans le concours de plusieurs équivalents d'eau, exigeraient, pour être représentées, l'intervention d'hypothèses nouvelles et plus compliquées, faciles d'ailleurs à concevoir; mais les expériences relatives à ces divers systèmes ne sont pas assez nombreuses pour fournir les éléments numériques d'une vérification suffisante. Aussi croyons-nous inutile de formuler ces nouvelles hypothèses.

Quoi qu'il en soit, les développements qui précèdent suffisent pour montrer comment le calcul peut s'appliquer à représenter la marche des phénomènes d'éthérification et le jeu des affinités spéciales qui se manifestent dans ces phénomènes. Sans attacher aux hypothèses que nous avons faites d'autre importance que celle qui résulte d'une représentation très-approchée des phénomènes, il est utile de remarquer que cette concordance même, poussée jusqu'aux résultats numériques, tend à établir que la formation de tous les éthers obéit dans sa marche, aussi bien que dans sa limite, à une même loi générale.

SUR LES COMBINAISONS POLYACIDES DE LA CHIMIE INORGANIQUE;

PAR M. HUGO SCHIFF.

Si nous regardons les sels comme des acides hydratés, dans lesquels l'hydrogène basique est remplacé par son équivalent de métal, nous avons l'expression d'un fait déduit de la comparaison des formules des acides hydratés et des sels normaux, d'un fait que nous pouvons exprimer encore de plusieurs autres manières, selon les vues théoriques que nous adoptons dans la formulation des acides. Si nous généralisons cette manière de voir, nous avons le grand avantage de pouvoir exprimer par des formules *immédiatement* comparables tous les sels d'un même acide. Laurent et Gerhardt se sont proposé particulièrement d'introduire cette méthode de formulation, et dans ce but ils ont été obligés, dans beaucoup de cas, d'admettre des fractions ou des multiples d'atomes comme équivalents d'atomes entiers d'autres métaux. Il y a eu beaucoup de discussions sur la valeur de cette méthode, jusqu'à ce qu'enfin bien des chimistes l'aient adoptée comme étant la véritable expression des faits. Gerhardt, en proposant une telle transformation des formules de Berzélius, n'a pas prétendu admettre la présence d'un « autre métal » dans ces composés, mais d'une autre fonction du même métal; et cette supposition est bien loin d'attaquer « les principes de la science, » comme le dit M. Kolbe. Gerhardt a simplement réduit les formules à 1 équivalent d'acide pour les sels et à 1 équivalent d'oxygène pour les oxydes; les rapports quantitatifs sont restés les mêmes, mais la nouvelle manière d'exprimer ces rapports a l'avantage de nous donner une grande uni-

formité et une simplicité des formules et des équations qui nous indiquent les décompositions chimiques.

Les déterminations de la densité de vapeur de quelques composés inorganiques, exécutées par MM. Deville et Troost, ont suscité une objection importante contre les formules proposées par Gerhardt. Mettons $Fe = 28$ et $fe = \frac{2}{3} Fe = 18,7$, nous aurons pour le sulfate ferreux, le sulfate ferrique, le chloride ferreux, le chloride ferrique, les formules

$\mathrm{\bar{S}Fe^2\Theta^4}$	$\mathrm{\bar{S}fe^2\Theta^4}$	FeCl	feCl.
Sulfate ferreux.	Sulfate ferrique.	Chloride ferreux.	Chloride ferrique.

et par conséquent le sulfate aluminique et le chloride aluminique auront pour formules

$\mathrm{\bar{S}al^2\Theta^4}$	alCl.
Sulfate aluminique.	Chloride aluminique.

On a cru que FeCl, feCl et alCl réduit en vapeur correspondaient, comme le type HCl, à une condensation des constituants réduits à 4 volumes; mais la détermination des densités nous prouve que le poids moléculaire des chlorides ferreux, ferrique et aluminique est exprimé par

$$\mathrm{Fe^4Cl^4},\quad \mathrm{Fe^4Cl^6},\quad \mathrm{Al^4Cl^6},$$

et la molécule des sulfates correspondants par

$$\mathrm{\bar{S}^2Fe^4\Theta^8},\quad \mathrm{\bar{S}^3Fe^4\Theta^{12}},\quad \mathrm{\bar{S}^3Al^4\Theta^{12}},$$

formules qui ne permettent plus de réduire à la même molécule acide tous les sels d'un acide. Il est démontré par là que la proposition, *les sels du même acide sont de l'acide hydraté, dans lequel l'hydrogène est remplacé par des*

quantités équivalentes de métal, ne peut être généralement adoptée, dès qu'on veut l'appliquer aux formules moléculaires.

En beaucoup de cas il peut devenir utile de dériver les formules des sels des oxydes hydratés en substituant à l'hydrogène acide des radicaux acides. Gerhardt, il est vrai, n'a pas perdu de vue cette méthode de dérivation, et il y a peu d'années que M. Engelhardt a de nouveau attiré l'attention des chimistes sur cette manière de voir.

A un point de vue général on ne peut pas encore résoudre définitivement la question si un sel doit être envisagé comme un acide hydraté, dans lequel l'hydrogène est remplacé par un métal, ou comme un oxyde hydraté, dans lequel l'hydrogène est substitué par un radical acide; mais si nous demandons lequel, de l'acide ou de la base, exerce le plus d'influence sur les propriétés d'un sel, question qui concerne principalement les propriétés physiques des sels, il semble que les sels possèdent plus souvent le caractère de la base que celui de l'acide.

La coloration dépend, dans la majorité des cas, de la base; des acides faiblement colorés (aussi bien que le brome et l'iode), en se combinant avec des bases incolores, perdent leur coloration en s'accommodant à ces dernières. Les rapports de solubilité sont plus constants entre les sels de la même base ou du même groupe de bases, qu'entre les différents sels du même acide. Des bases insolubles forment souvent des combinaisons insolubles avec des acides solubles, tandis que le cas inverse, qu'un acide insoluble forme des combinaisons insolubles avec des bases solubles, ne se trouve que très-rarement. (Comparez l'appendice.) La saveur des sels dépend plutôt de la base; le même acide forme, selon la base, des sels d'une saveur salée, astringente ou métallique; les sels de plusieurs métaux peuvent être reconnus par la saveur (magnésie, fer, plomb), tandis que cela devient impossible pour les acides. C'est ici le lieu de

faire ressortir la réaction alcaline d'un certain nombre de sels qui contiennent même moins de base que les sels neutres des acides qu'ils renferment (phosphates, bicarbonates, borates); d'autre part on ne doit pas oublier qu'on connaît aussi des sels neutres à réaction acide (perchloride de fer, sulfate de cuivre, etc.).

Quant à l'état physique, on pourrait comparer des combinaisons de différentes substances très-volatiles avec des métaux, et l'on trouverait que la caractère du métal prédomine seulement dans les composés *salins*. L'éthyle est liquéfié, soit par une pression de $2\frac{1}{2}$ atmosphères à $+3°$, soit par un abaissement de température d'à peu près 23°; le cyanogène exige une pression de plus de 3 atmosphères ou une température d'à peu près $-30°$. Ces deux radicaux forment des combinaisons avec le zinc C^2H^5Zn et $CNZn$, qui, l'équivalent de C^2H^5 et de CN étant presque égal, contiennent les mêmes proportions de ces corps. Le zinc-éthyle est liquide et les propriétés de l'éthyle y sont prédominantes, tandis que le cyanure de zinc, tout en contenant une substance plus volatile, mais formant un composé salin, est solide à la température moyenne. Même le zinc-méthyle, qui contient des proportions encore plus fortes de zinc, est liquide et volatil; on pourrait le comparer au fluorure de zinc pour sa composition quantitative. De même dans la composition du chlorure de zinc il entre un corps qui exige une grande pression ou un fort abaissement de température pour sa condensation et il en forme même une plus grande partie que l'éthyle contenu dans le zinc-éthyle; néanmoins le composé salin est solide à la température moyenne et les propriétés de la base sont prédominantes. Enfin je ferai observer que les sels sont arrangés par préférence d'après les bases; on parle plus souvent de sels de potasse, de chaux, de cuivre, que de sulfates, de chromates, de carbonates, etc.

Les rapports que nous venons de signaler paraissent nous autoriser à nous servir, selon le besoin, tantôt de l'un, tan-

tôt de l'autre mode de dérivation, et nous jugeons convenable de dériver les sels d'aluminium de l'hydrate et de les formuler :

$$\left.\begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6,\qquad \left.\begin{matrix}Al^2\\3\,S\Theta^2\end{matrix}\right\}\Theta^6,\qquad \left.\begin{matrix}Al^2\\Cl^6\end{matrix}\right\}, \text{ etc.}$$

et de même pour les sels ferriques.

Une telle formulation nous fait prévoir en même temps un grand nombre de cas nouveaux dont nous trouvons des exemples parmi les combinaisons basiques de la chimie minérale, tandis que d'autres prototypes nous sont fournis par les recherches sur les combinaisons du glycol et de la glycérine. Les sels basiques et surbasiques ne se rangent pas dans les séries des sels normaux, si nous prenons la formule de l'acide pour point de départ; mais M. Engelhardt a déjà fait observer que les formules proposées plus haut renferment encore une série de membres intermédiaires basiques, qui, pour les chlorures, par exemple, d'après la notation usitée aujourd'hui, montrent les rapports suivants :

$$\left.\begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6,\ \left.\begin{matrix}Al^2\\H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta^5,\ \left.\begin{matrix}Al^2\\H^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}\Theta^4,\ \left.\begin{matrix}Al^2\\H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}\Theta^3,\ \left.\begin{matrix}Al^2\\H^2\\Cl^4\end{matrix}\right\}\Theta^2,\ \left.\begin{matrix}Al^2\\H\\Cl^5\end{matrix}\right\}\Theta,\ \left.\begin{matrix}Al^2\\Cl^6\end{matrix}\right\}.$$

Ces formules nous font comprendre pourquoi les sels dits neutres des sesquioxydes peuvent dissoudre encore une grande quantité de l'hydrate, pourquoi notamment une solution de perchlorure de fer peut dissoudre les différents oxydes $R^2\Theta$, en les transformant en chlorides, jusqu'à ce que la solution sur $FeCl^3$ contienne 5 équivalents d'hydrate de fer. On remarque aisément que dans ce dernier cas la solution contient le dernier degré de combinaison $\left.\begin{matrix}Fe\\H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta^5$. Quelques chimistes ont proposé d'introduire dans

les formules les métaux des oxydes $R^2\Theta$ comme des radicaux diatomiques ; en admettant cela, nous pourrions réduire à des formules analogues les combinaisons d'équivalents égaux de sel neutre et d'oxyde hydraté, celles qui se trouvent parmi les produits du règne minéral et celles qui s'obtiennent dans le creuset du chimiste.

On connaît seulement un petit nombre de sels doubles dans lesquels différents acides sont combinés avec la même base, mais les formules proposées plus haut et la formule générale $\left.\begin{matrix}R\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ des hydrates des métaux diatomiques nous dénotent comment, par une saturation partielle des sels basiques, nous pouvons préparer toute une série de composés polyacides, comment nous pouvons produire dans la chimie inorganique des combinaisons analogues à celles du glycol et de la glycérine.

En ce qui concerne les combinaisons réductibles à la formule générale $\left.\begin{matrix}R\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$, nous avons un petit nombre d'exemples à deux radicaux acides. La combinaison du nitrate et de l'acétate de baryum, par exemple, serait à formuler

$$\left.\begin{matrix}Sr''\\ N\Theta^2\\ C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta^2;$$

les formules

$$\left.\begin{matrix}R''\\ C^3H^5\Theta\\ C^3H^5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta^2 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}R''\\ C^2H^3\Theta\\ C^4H^7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

nous montrent la différence entre les propionates et les butyracétates, combinaisons dont autrefois on a admis l'identité ; nous connaissons un propionacétate d'argent analogue

au butyracétate

$$\left.\begin{matrix}Ag\\ C^{2}H^{3}\Theta\\ C^{3}H^{5}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta^{2};$$

les combinaisons de différents chlorures, bromures et iodures, notamment avec les hydrates, les nitrates et les acétates du même métal; par exemple

$$\left.\begin{matrix}Ag''\\ N\Theta^{2}\\ Br\end{matrix}\right\}\Theta,\quad \left.\begin{matrix}Pb''\\ H\\ I\end{matrix}\right\}\Theta,\quad \left.\begin{matrix}Ca''\\ C^{2}H^{3}\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta,\quad \left.\begin{matrix}Mg\\ N\Theta^{2}\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta\ (1),$$

se rapprochent des formules citées plus haut.

Cependant il ne faut pas cacher que cette manière de voir offre une difficulté quant à la formulation des sels acides. Nous serions obligé d'adopter pour ceux-ci une formule générale $\left.\begin{matrix}R\\ H^{2}\\ H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{3}$; mais c'est une complication qui n'est pas nécessaire, si nous prenons l'acide pour point de départ. Une telle complication ne pourrait être adoptée, parce qu'on sait que ce sont seulement les acides bibasiques qui forment des sels acides. Or nous devrions prendre un autre type, selon que nous aurions un acide monobasique ou bibasique, ou un sel neutre ou acide, et, comme on le voit clairement, nous perdrions par là le principe unitaire dans la méthode de formulation.

---

(1) En faisant évaporer sur l'acide sulfurique une solution mélangée de nitrate et chlorure magnésiques, j'ai obtenu un sel double

$$Az\,Mg\,\Theta^{3},\ Mg\,Cl + 5\,H^{2}\,\Theta.$$

L'acétate et le chlorure barytiques n'ont pas fourni de combinaison; aussi, si l'on distille l'acide acétique sur du chlorure de baryum, le produit de la distillation ne contient pas de chlore.

A l'époque actuelle et d'après les raisons indiquées, une dérivation de l'hydrate ne nous paraît pas convenable pour les métaux diatomiques; mais il en est tout autrement pour les métaux triatomiques, car nous ne connaissons pas de sels acides de ces derniers, tandis qu'il y a quantité de composés basiques. Jusqu'à présent le fer est le seul métal triatomique dont nous connaissions des sels polyacides; c'est M. Scheurer-Kestner de Thann qui, à l'occasion d'une recherche sur les nitrates ferriques, a obtenu deux sels doubles de nitrate et d'acétate ferrique. M. Scheurer n'a pas méconnu l'importance théorique de ces résultats et dans ces derniers temps (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 422) il nous a fait connaître toute une série d'acétonitrates ferriques, dérivant de la formule $\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$ de l'hydrate de fer. M. Scheurer a aussi décrit un acétochloride ferrique, formulé

$$\left.\begin{matrix}Fe^2\\3\,C^2H^3\Theta\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^5Cl^2+2H^2\Theta \text{ (dichlorure de triacétate ferrique).}$$

Par cette formule M. Scheurer pense indiquer qu'une partie de l'oxygène extraradical est remplacé par son équivalent de chlore, mais il nous semble que cette formule ne donne pas une idée précise du rôle du chlore. Le mode de formation et quelques analogies nous laissent conclure que le chlore joue ici le même rôle que l'acide acétique; il ne remplace pas Θ, mais $H\Theta$. La formule

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Fe^2\\3\,C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta^4+3H^2\Theta,\\Cl^2\qquad\qquad\qquad\end{matrix}$$

correspondant aux vues théoriques développées plus haut,

nous donne une idée de la fonction du chlore dans ce composé.

Des recherches sur les composés ammoniacaux du chrome, exécutées en suite de mes recherches sur les cobaltamines et les cupramines, me fournissaient souvent des sels basiques du chrome et je fus engagé par là à essayer la préparation de sels polyacides de ce métal. Par ces expériences on a voulu démontrer que le chrome occupe dans les sels le même rôle triatomique que dans les bases ammoniacales. On trouvera plus bas les expériences dont les résultats peuvent être exprimés par des rapports atomiques simples.

Sulfates basiques.

Le sulfate neutre du chrome est obtenu, à ce que l'on sait, en chauffant l'hydrate avec de l'acide sulfurique concentré. D'après M. Schrœtter on obtient le sel $Cr^2O^3, 2SO^3$ en prenant de l'acide étendu. En effet, ce sel se forme, ou si l'on emploie les constituants dans les proportions atomiques indiquées par la formule, ou si l'on cesse de chauffer aussitôt que la réaction acide commence à devenir faible. Si l'on *sature* par l'hydrate, comme M. Schrœtter le prescrit, on obtient des sels surbasiques. La solution vert foncé, évaporée à une température de 50 à 60°, abandonne un sel soluble de la même couleur, fendu en pièces régulières sans aucune trace de cristallisation. Il ne perd pas d'eau par une dessiccation prolongée à 60°; mais ensuite le sel ne se dissout plus si facilement dans l'eau et même dans les acides.

$1^{gr},903$, desséchés à 100°, ont perdu 0,340 d'eau; à une température plus haute, en tout 0,429 d'eau; ensuite à la chaleur rouge, 0,750 SO^3; il est resté 0,724 d'oxyde chromique.

On voit qu'un cinquième de l'eau est en combinaison plus intime que le reste; en ajoutant ce cinquième à la

molécule saline, nous obtenons la formule

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}^2\\ 2\mathrm{SO}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6 + 4\mathrm{H}^2\mathrm{O}.$$

En centièmes, on a les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.
$\mathrm{Cr}^2\mathrm{O}^3$.........	156	38,4	38,1
$2\mathrm{SO}^3$..........	160	39,4	39,4
$\mathrm{H}^2\mathrm{O}$...........	18	4,5	4,7
$4\mathrm{H}^2\mathrm{O}$..........	72	17,7	17,8
	406	100,0	100,0

Le sel anhydre est vert à la température ordinaire et d'un vert jaunâtre si on l'expose à la chaleur; il est à peine attaqué par les acides concentrés et bouillants; la potasse fondue le décompose. Si je ne me trompe, on se sert de ce composé comme couleur verte, et quant à son immutabilité, c'est en effet une matière excellente. Dans la collection du laboratoire académique, j'ai trouvé un sel contenant 51,2 pour 100 d'oxyde chromique; c'est la combinaison anhydre qui, par suite d'une forte dessiccation, a perdu un peu d'acide. Le composé inaltéré exige 49,4 pour 100 d'oxyde.

Dissous dans peu d'eau, le sel hydraté donne une solution neutre qui ne se décompose pas par la chaleur. Chauffée avec de l'hydrate chromique, elle en dissout des quantités notables et la réaction se termine sans doute par la formation du composé $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}^2\\ \mathrm{SO}^2\,.\,\mathrm{H}^4\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6$. Après six jours et à une température de 80 à 90°, la solution filtrée a fourni un composé $3\mathrm{Cr}^2\mathrm{O}^3, 4\mathrm{SO}^3 + 12\mathrm{H}^2\mathrm{O}$, composé intermédiaire sans doute.

D'après M. Schrœtter la solution du disulfate basique

est décomposée par une addition d'eau, en déposant des flocons verts de la décomposition $3\,Cr^2O^3, 2\,SO^3 + 14\,H^2O$. Je n'ai pu réussir à obtenir par ce procédé une combinaison d'une composition constante; selon la quantité d'eau, plus ou moins d'acide sulfurique est enlevé, et par un lavage continué à grande eau on obtient de l'hydrate chromique presque exempt d'acide. Si le sel précipité par une addition modérée d'eau est redissous dans une très-petite quantité d'acide chlorhydrique, si la dissolution, étendue d'une grande quantité d'eau, est maintenue à l'ébullition pendant quelques heures et ensuite précipitée incomplétement par l'ammoniaque, on obtient des flocons bleuâtres, exempts de chlore et contenant seulement la moitié de l'acide sulfurique contenu dans le sel basique décrit plus haut. Pour l'analyse, une partie a été desséchée sur l'acide sulfurique.

$0^{gr},592$ ont perdu à 100°, $0,124$ d'eau; à une température plus haute, en entier $0,183$; à la chaleur rouge, $0,140$ SO^3; et ont laissé, $0,269$ C^2O^3.

La formule

$$\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ SO^2.H^2.H^2 \end{matrix}\right\} O^6 + 4H^2O$$

exige les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.
Cr^2O^3..........	156	45,3	45,4
SO^3............	80	23,3	23,6
$2H^2O$...........	36	10,5	10,0
$4H^2O$..........	72	20,9	20,9
	344	100,0	99,9

Les grands flocons bleus qui, par une précipitation incomplète par l'ammoniaque, se déposent d'une solution de sulfate ou d'alun chromique, ont sans doute la même com-

position. La solution chauffée du disulfate basique dissout la magnésie, mais je n'ai pu réussir à retirer par ce procédé le monosulfate en état de pureté.

Acétates chromiques.

L'acide acétique dissout l'hydrate chromique et laisse par l'évaporation un sel cristallin, ressemblant au vert-de-gris. A la température ordinaire le sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse est verte à la lumière réfléchie, et rouge regardée par transparence; elle est précipitée par l'ammoniaque; le précipité est soluble dans l'excès. Le sel a été séché à une température de 70 à 80°; un peu au-dessus de 100° on sent l'acide acétique.

0^gr^,994 ont perdu, à 100°, 0,081 d'eau, et ont abandonné par la chaleur 0,317 d'oxyde.

Ces données correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ 6C^2H^3O \end{matrix}\right\} O^6 + 2H^2O.$$

		Calculé.	Trouvé.
Cr^2O^3..........	156	31,4	31,8
$3C^4H^6O^3$.......	306	61,3	»
$2H^2O$..........	36	7,3	8,1
	498	100,0	

Le sel n'est décomposé ni par l'eau bouillante, ni par l'eau de chaux. Chauffée pendant plusieurs jours avec de l'hydrate chromique, la solution est devenue plus foncée, la réaction acide a disparu, et par l'évaporation on a obtenu une poudre verte indistinctement cristalline, soluble dans l'eau. Le précipité ammoniacal ne se dissout pas aussi facilement dans l'excès que celui du sel précédent. Séché à 100°, le sel a fourni 41,2 pour 100 d'oxyde; sa formule

est donc

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}^2\\ \mathrm{H}^2.4\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6 \text{ exigeant } 41,3 \text{ pour } 100.$$

L'acétate tribasique rouge de M. Ordway (*Rapp. ann. de Kopp et Will pour* 1858, p. 113) n'a pas été obtenu, même après une digestion de dix jours au bain-marie.

Benzoate chromique.

La note de Gerhardt (*Traité*) que les sels chromiques ne sont pas précipités par le benzoate potassique est à rectifier, en ce que le précipité, très-faible au commencement, augmente peu à peu. Le précipité contient de l'acide benzoïque si l'on n'a pas pris la précaution d'ajouter auparavant à la solution chromique, goutte à goutte, de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus par le secouement. Le précipité bleu est obtenu tout de suite en grande quantité, si l'on mélange les solutions à une température de 40 à 50°, et sans doute c'est le sel neutre; car l'eau ou l'alcool chaud lui enlève de l'acide benzoïque et abandonne un sel basique (1).

$0^{gr},673$ ont perdu à 100°, 0,058 d'eau; à la chaleur rouge, 0,458 d'acide benzoïque; et ont laissé, 0,157 d'oxyde.

La formule

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}^2\\ \mathrm{H}^2.4\mathrm{C}^7\mathrm{H}^5\mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6 + 2\mathrm{H}^2\mathrm{O}$$

(1) Les succinates se comportent de même envers les sels ferriques; le précipité brun montre aussi la composition analogue :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}^2\\ 2\mathrm{C}^4\mathrm{H}^4\mathrm{O}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6.$$

exige :

		Calculé.	Trouvé.
Gr^2O^3	156	23,5	23,3
$2\,G^{14}H^{10}O^3$	452	68,3	68,1
$3H^2O$	54	8,2	8,6
	662	160,0	100,0

Nitrates chromiques.

Le sel neutre, en dissolvant l'hydrate, fournit le tétranitrate basique $\left.\begin{matrix}Gr^2\\ H^2.4NO^2\end{matrix}\right\}O^6$ (Lœwel). M. Ordway a obtenu le même sel en chauffant le sel neutre au bain de vapeur d'eau. En ajoutant peu à peu de l'alcali au sel neutre, M. Ordway a réussi à enlever deux tiers de l'acide, sans qu'il y ait eu précipité; dans cette solution on a le composé $\left.\begin{matrix}Gr^2\\ H^4.2NO^2\end{matrix}\right\}O^6$, le dinitrate basique. M. Ordway a même obtenu des sels encore plus basiques.

Une solution de nitrate neutre, chauffée pendant quelques jours avec de l'hydrate, a fourni des sels basiques contenant à peu près 3 équivalents d'acide. Les sels ne montraient pas de cristallisation; mélangés à d'autres sels chromiques, ils en empêchaient la cristallisation.

Chlorides chromiques.

Les sels $GrO^3, 2\,GrCl^3 + 9HO$ et $Gr^2O^6, GrCl^3 + 9HO$, obtenus par M. Moberg par la dessiccation du perchlorure hydraté, ont été formulés par M. Engelhardt :

$$\left.\begin{matrix}Gr\\ H\\ Cl^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2HO \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}Cr\\ H^2\\ Cl\end{matrix}\right\}O^4 + HO.$$

Nous leur donnons les formules analogues :

$$\underbrace{\underset{Cl^4}{\left.\begin{array}{c}\text{Ꞓr}^2\\ H^2\end{array}\right\}\Theta^2}}_{\text{Tétrachloride.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\underset{Cl^2}{\left.\begin{array}{c}\text{Ꞓr}^2\\ H^4\end{array}\right\}\Theta^4}}_{\text{Dichloride basique.}}.$$

En enlevant au perchlorure chromique deux tiers du chlore par la baryte caustique et en traitant le résidu par l'alcool, M. Peligot a obtenu le dernier composé à l'état de pureté. M. Moberg n'a pu préparer les chlorides basiques en chauffant le perchloride avec de l'hydrate; d'après MM. Peligot et Ordway, l'hydrate est dissous aisément par le chloride. M. Ordway a pu ajouter de l'alcali à une solution du perchloride, jusqu'à ce qu'elle contînt $5\,\text{Ꞓr}\Theta^3$ sur $\text{Ꞓr}Cl^3$ ou à l'état d'hydrate le composé $\underset{Cl}{\left.\begin{array}{c}\text{Ꞓr}^2\\ H^5\end{array}\right\}\Theta^5}$.

Une solution du perchloride, chauffée pendant quelques jours avec de l'hydrate, se comporte comme le sulfate. L'hydrate est dissous, la couleur de la solution devient plus intense et elle fournit un sel d'un vert noirâtre, très-brillant, exempt d'eau à 100° et ne montrant pas de cristallisation. La solution évaporée à 60-70° abandonne des masses vitreuses et compactes, qui font observer des tensions thermiques très-remarquables. Exposé à une température inférieure, le sel se fendille en des brins très-petits, qui souvent sont jetés à une grande distance. Dans l'eau les éclats se transforment en une poudre verte très-fine; la poussière se gonfle en formant une bouillie épaisse, qui se liquéfie peu à peu, et au bout de quelques heures la solution est complète. L'eau chaude en dissout une grande quantité, la solution se prend en gelée par le refroidissement. Chauffée au rouge, la combinaison fournit 63,2 pour 100 d'oxyde, correspondant à la formule $\underset{Cl^2}{\left.\begin{array}{c}\text{Ꞓr}^2\\ H^4\end{array}\right\}\Theta^4}$ du

dichloride basique. On obtiendra sans doute le tétrachloride par le même procédé et en prenant moins d'oxyde chromique. La masse boursouflée rougeâtre qui, d'après M. Moberg, résulte de la dessiccation du perchloride hydraté à 120° et qui contient les proportions

$$\text{Є}rO^3, 4\text{Є}rCl^3 + 24HO,$$

n'est rien autre que le chloride $\left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\H\\Cl^5\end{matrix}\right\}\Theta + 4H^2\Theta$, qui se forme tout d'abord par la déchloruration. C'est ce que les nombres correspondants aux deux composés feront voir :

	Moberg.	Schiff.
Chrome.....	28,8	28,9
Hydrogène..	2,5	2,4
Oxygène....	23,1	21,4
Chlore......	45,6	47,3

De la série des chlorides chromiques basiques :

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6, \left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta^5, \left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\H^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}\Theta^4, \left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}\Theta^3, \left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\H^2\\Cl^4\end{matrix}\right\}\Theta^2, \left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\H\\Cl^5\end{matrix}\right\}\Theta, \left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\Cl^6\end{matrix}\right\},$$

le composé qui occupe le milieu est le seul qui nous manque. On l'obtiendra sans doute en dissolvant équivalents égaux d'hydrate et de perchloride chromique.

Tartrate chromique.

A l'occasion de mes recherches sur l'acide tartrique, j'ai obtenu le sel $\left.\begin{matrix}\text{Є}r^2\\2\text{Є}^4H^4\Theta^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^6$ en précipitant par l'alcool la solution violette de l'hydrate dans l'acide tartrique. Les

flocons violets sont solubles dans l'eau après la dessiccation. Desséché à 230°, le sel montre la composition $C^4H^8Cr'''O^6$.

Sels chromiques polyacides.

On a combiné les sels basiques décrits ci-dessus pour en former des sels polyacides. La méthode générale qu'on a appliquée était le remplacement de l'hydrogène acide par des radicaux acides, au moyen de la double décomposition. Les sels chromiques dans la modification verte cristallisent très-difficilement, à ce qu'on sait; cette difficulté augmente chez les sels polyacides, et en effet je n'ai pu obtenir des cristaux nets. La dessiccation de petites quantités sur l'acide sulfurique a fourni souvent des masses cristallines, pour la plupart très-déliquescentes, qui n'étaient pas propres pour l'analyse. Dans ce but, je me suis procuré les quantités nécessaires en évaporant à 70-80° et en desséchant ensuite à 100°; la détermination de l'eau de cristallisation n'a pas été possible dans ces cas.

Les sels qui contiennent de l'acide nitrique ne cristallisent pas du tout et l'on a dû, par d'autres moyens, se persuader que la combinaison est un individu chimique et non un mélange. Tous les sels perdent l'acide à la chaleur rouge et laissent de l'oxyde chromique. Le dégagement des dernières traces de chlore exige une calcination prolongée, sans doute parce que dans ces cas le chlore doit être remplacé par de l'oxygène.

Sulfotétranitrate de chrome. — Le monosulfate basique, dissous dans de l'acide nitrique, fournit un liquide vert foncé, qui par l'évaporation abandonne un sel brun, aisément soluble dans l'eau après la dessiccation à 100°; la solution est de réaction acide; elle n'est pas précipitée par l'ébullition. A la température ordinaire elle n'est que très-légèrement troublée par le chlorure de baryum, à 100° il y a précipité abondant. Comme le sulfate chromique neutre,

mélangé à du nitrate, est instantanément précipité par les sels barytiques, nous concluons que nous n'avons pas affaire à un mélange. La combinaison chimique qui existe dans la solution froide est transformée en mélange par l'ébullition ; car une solution chauffée et refroidie ne tarde pas à être précipitée par les sels de baryum. Pour l'analyse, le composé très-hygroscopique avait été chauffé jusqu'au dégagement commençant de vapeurs acides.

I. $0^{gr},827$ ont donné $0,433\ SBa^2O^4 = 0,148\ SO^3$.

II. $1^{gr},045$ ont perdu 0,673 d'acide à la chaleur rouge et ont laissé 0,372 d'oxyde chromique.

La formule

$$\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ SO^2, 4NO^2 \end{matrix}\right\} O^6$$

exige les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.	
Cr^2O^3...	156	34,5	»	35,6
SO^3.....	80	17,7	17,9	64,4
N^4O^{10}...	216	47,8	»	
	452	100,0		

Sulfodinitrate de chrome. — Obtenu en saturant le disulfate basique par l'acide nitrique. La solution acide du sel est d'une saveur astringente et se comporte envers les sels de baryum comme la solution du sel précédent.

$0^{gr},618$ de sel anhydre ont fourni 0,228 d'oxyde ou 36,9 pour 100.

La formule

$$\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ 2SO^2 . 2NO^2 \end{matrix}\right\} O^6$$

exige 36,8 pour 100.

Acétotétrachloride de chrome. — La solution du tétrachloride basique dans de l'acide acétique concentré est accompagnée d'une élévation de température. Le sel séché à 100° contient encore de l'eau; au-dessus de 100° des vapeurs d'acide acétique commencent à se dégager. Chauffé avec de l'alcool et de l'acide sulfurique, on obtient facilement de l'éther acétique, mais le nitrate d'argent ne précipite la solution que très-lentement à froid. Le chlorure d'argent produit un trouble laiteux et le précipité ne se dépose qu'au bout de plusieurs jours. Le sel traité par l'ammoniaque donne une solution violette; je n'ai pu réussir à en retirer un sel diacide d'une base chromique ammoniacale.

1gr,223 ont perdu par la chaleur 0,513 d'acide et d'eau = 41,9 pour 100, et ont laissé, 0,432 d'oxyde = 35,3 pour 100.
0gr,417 ont fourni, 0,558 AgCl = 0,138 Cl = 33,1 pour 100.

Pour la formule

$$\left.\begin{matrix}Cr^2\\ 2\,\text{Ȼ}^2H^3\Theta\\ Cl^4\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 4H^2O$$

on a, en centièmes,

Acide acétique et eau....	39,5
Oxyde chromique.......	35,4
Chlore................	32,3

L'acétodichloride $\left.\begin{matrix}Cr^2\\ 4\,\text{Ȼ}^2H^3\Theta\\ Cl^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$ s'obtiendra sans doute par le même procédé, si l'on prend le dichloride basique pour point de départ.

Diacétosulfate de chrome $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}r^2\\ 2\,\text{Ȼ}^2H^3\Theta\\ 2S\Theta^2\end{matrix}\right\}\Theta^6$. — Obtenu par

la solution du disulfate basique dans de l'acide acétique. Sel cristallin, exempt d'eau à 100° et perdant de l'acide acétique au-dessus de cette température.

1gr,890 ont donné 0,706 d'oxyde = 37,3 pour 100.

La formule exige 37,4 pour 100.

Sulfodichloride de chrome. — La solution des sulfates basiques dans de l'acide chlorhydrique froid, évaporée à une température modérée, fournit des sels qui ne sont précipités que très-lentement par le chlorure de baryum ou le nitrate d'argent; mais la précipitation ne tarde pas à être complète si la dissolution a été opérée avec de l'acide bouillant. La solution préparée à froid contient un sel diacide, tandis que par l'acide bouillant il s'opère une décomposition en sulfate et chloride. Par l'évaporation de la solution chaude du disulfate basique dans de l'acide chlorhydrique l'on obtient un résidu très-déliquescent, tandis que la solution froide, évaporée à environ 50°, abandonne un sel amorphe, qui n'attire que très-lentement l'humidité atmosphérique. Le sel est d'une saveur d'alun et de réaction acide. Séché à 100°, il contient encore de l'eau, qui se dégage en partie de 130 à 140°, mélangée à de l'acide chlorhydrique. Le sel se colore en rouge à cette température.

1gr,202 perdent par une chaleur modérée, 0,257 $HCl + H^2\Theta$; à la chaleur rouge, 0,470 $S\Theta^3$; et laissent 0,475 $Gr^2\Theta^3$.
1gr,250 donnent 0,485 d'oxyde.

La formule

$$\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ 2S\Theta^2 \end{matrix}\right\} \Theta^4 + 2H^2O \\ Cl^2$$

exige :

		Calculé.	Trouvé.	
Cr^2O^3.....	156	38,4	39,5	38,8
$2SO^3$......	160	39,3	39,1	
$2HCl$......	73	17,9	21,4	
H^2O.......	18	4,4		
	407	100,0	100,0	

Nitrotétrachloride de chrome. — La dissolution du tétrachloride basique dans de l'acide nitrique est accompagnée d'une élévation de température ; par l'évaporation on retire de petits feuillets brillants, qui par le microscope ne laissent reconnaître aucune cristallisation. Le sel est très-hygroscopique ; sa solution est acide. Par la chaleur le sel est décomposé en chlorure de nitryle et en oxychlorure chromique anhydre

$$Cr^2N^2O^6Cl^4 = 2NO^2Cl + Cr^2O^2Cl^2.$$

Ce dernier composé se transforme en oxyde par une calcination prolongée.

0gr,953 perdent par la chaleur, 0,403 = 42,3 pour 100, et laissent, 0,410 d'oxyde = 43 pour 100.

0gr,511 donnent, 0,760 AgCl = 0,188 Cl = 36,8 pour 100.

La formule

$$\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ 2NO^2 \end{matrix}\right\} O^2 \atop Cl^4$$

exige les nombres suivants :

Chlorure de nitryle $2NO^2Cl$...	43,5 pour 100
Oxyde chromique Cr^2O^3......	41,7 pour 100
Chlore 4Cl..................	38,0 pour 100

Comme le composé est soluble dans l'alcool, je me suis servi de cette propriété pour constater par une solution fractionnée que notre sel n'est pas un mélange. La solution alcoolique a fourni un sel qui donnait 42,3 pour 100 d'oxyde.

Dinitrodichloride de chrome $\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ H^2 . 2NO^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} O^4$. — Masse spongieuse, facilement pulvérisable en remuant. Ce sel s'est formé par la dissolution du dichloride basique dans une petite quantité d'acide nitrique étendu. Par la chaleur il est décomposé d'après l'équation

$$Cr^2H^2N^2O^8Cl^2 = 2NHO^3 + Cr^2O^2Cl^2.$$

$0^{gr},838$ ont fourni, 0,332 NHO^3 = 39,6 pour 100; et 0,392 Cr^2O^3 46,7 pour 100.

La formule exige

37,4 pour 100 d'acide et 46,3 pour 100 d'oxyde.

On voit clairement qu'il ne serait pas difficile de produire encore d'autres sels polyacides du chrome; mais nous croyons que la propriété de ce métal de former des sels polyacides est suffisamment constatée par les combinaisons que nous venons de décrire. Sans doute des composés analogues peuvent être obtenus avec l'aluminium.

Il nous reste encore à répondre à la question : Pourquoi nous nous sommes servi, dans ce Mémoire, des équivalents triatomiques $Cr = 54$, $Fe = 56$ et $Al = 27,4$ et point des équivalents hexatomiques. Nous l'avons fait seulement eu égard à un certain nombre de sels doubles dont les formules devaient être nécessairement doublées, si l'on avait voulu introduire l'hexatomicité de ces radicaux. C'en est ainsi, par

exemple, pour

Les aluns......... $\left.\begin{matrix} R', R''' \\ 2\bar{S}\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^4$,

Les oxalates doubles. $\left.\begin{matrix} R', \bar{C}r''' \\ 2\bar{C}^2\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^4$ et $\left.\begin{matrix} R'^2R''' \\ 3\bar{C}^2\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^6$,

Les silicates doubles. $\left.\begin{matrix} R', R''' \\ 2\bar{S}i\Theta \end{matrix}\right\}\Theta^4$ et $\left.\begin{matrix} R'^3R''' \\ 3\bar{S}i\Theta \end{matrix}\right\}\Theta^6$ $(\bar{S}i^{iv} = 28)$,

Les haloïdes doubles. $\left.\begin{matrix} R'R''' \\ Cl^4 \end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix} R'^3R''' \\ Cl^6 \end{matrix}\right\}$, etc.

Cependant les formules des sels neutres du groupe aluminique

$$\left.\begin{matrix} R'''^2 \\ 3\bar{C}^2\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^6, \quad \left.\begin{matrix} R'''^2 \\ 3\bar{S}\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^6, \quad \left.\begin{matrix} R'''^2 \\ Cl^6 \end{matrix}\right\}, \text{ etc.},$$

s'accordent très-bien avec ces formules pour les sels doubles. Quant à l'équivalence du constituant métallique, les formules

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} Al\,Al \\ 3\bar{S}i\Theta \end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Silicate aluminique.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} Al\,Be \\ 3\bar{S}i\Theta \end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Beryl.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} Al\,R^3 \\ 3\bar{S}i\Theta \end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Hiohtisite.}},$$

montrent entre eux les mêmes rapports que les formules

$$\left.\begin{matrix} HH \\ \bar{S}\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2, \quad \left.\begin{matrix} KH \\ \bar{S}\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2, \quad \left.\begin{matrix} KK \\ \bar{S}\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2, \quad \left.\begin{matrix} K\,Mg \\ \bar{S}\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2, \quad \left.\begin{matrix} Mg\,Mg \\ \bar{S}\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2,$$

dont la majorité des chimistes n'hésite plus à se servir. Ce sont ces rapports que j'ai voulu faire ressortir, en employant la notation indiquée des formules.

Appendice.

Quant à l'influence du constituant basique sur la solubilité des sels, je peux communiquer encore un fait remarquable, résultat d'une recherche, inachevée jusqu'à présent, sur les rapports entre la solubilité et la composition chimique. On sait que les vitriols forment des sels doubles avec les sulfates de potassium et d'ammonium et que ces sels doubles montrent entre eux beaucoup d'analogies dans leurs propriétés physiques et chimiques. Tous ces sels doubles sont moins solubles dans l'eau que les vitriols correspondants, probablement parce que ces derniers contiennent plus d'eau de cristallisation que les premiers. La solubilité du sulfate d'ammoniaque est à peu près cinq fois celle du sulfate potassique, et on devait s'attendre que le sel double, contenant la combinaison plus soluble, eût aussi une solubilité supérieure à l'autre combinaison correspondante; mais, chose remarquable, on trouve constamment le contraire : le sulfate double à base ammonique est toujours *moins* soluble que celui à base potassique. La relation inverse se trouve chez l'acide oxalique; ici le sel potassique est *plus soluble* que le sel ammonique, et dans les oxalates doubles, ce sont en effet les combinaisons à base ammonique qui sont plus solubles que celles à base potassique. Les aluns ammoniacaux sont moins solubles que les aluns à la potasse. On retrouve des relations analogues chez les combinaisons des chlorides métalliques avec les chlorures de potassium et d'ammonium.

Ainsi l'on remarque souvent que chez les sels doubles d'une composition analogue, celui-là est le plus soluble qui, abstraction faite du constituant commun, contient le sel le moins soluble. Il paraît que cela ne se confirme pas dans tous les cas; notamment la température paraît avoir une influence, et les chiffres trouvés pour une certaine tempé-

rature n'admettent point de conclusion pour une autre température. On n'a pu constater que la combinaison avec le même sel cause toujours une augmentation ou diminution correspondante de la solubilité. Il est bien certain que beaucoup de circonstances ont une influence importante sur ces relations, circonstances qui n'ont pas encore été l'objet de recherches expérimentales, par exemple, la cohésion des sels, l'adhésion de l'eau aux différents sels, la promptitude de se dissoudre (souvent confondue avec les données quantitatives sur la solubilité), etc. Du reste nous avons quitté ce travail dans l'espoir que les recherches d'un physicien nous donneraient plus tard des appuis théoriques.

SUR L'ACIDE MANGANEUX;

PAR M. A. GORGEU.

L'hydrate de bioxyde de manganèse ne paraît pas avoir été étudié jusqu'ici d'une manière complète; ce qui me le fait supposer du moins, c'est que la plupart des modes de préparation indiqués pour l'obtenir sont très-défectueux et surtout que les propriétés acides de ce composé n'ont pas été remarquées. Ces propriétés sont cependant bien faciles à constater et leur importance est fort grande au point de vue du corps qui nous occupe, puisque, si on réussissait à les faire admettre, et j'espère que tel sera le fruit du présent travail, elles obligeraient à faire passer le bioxyde de manganèse de la classe des oxydes indifférents dans celle des acides et à substituer à son nom celui d'*acide manganeux*.

Analyse. — Le procédé à l'aide duquel j'ai cherché à

établir le rapport du manganèse à l'oxygène et la proportion d'eau dans les hydrates de suroxydes de manganèse, consiste à déterminer directement le manganèse sous forme d'oxyde rouge, $MnO^{\frac{4}{3}}$, en soumettant l'hydrate à un quart d'heure de calcination au rouge vif, et l'oxygène en recherchant la quantité d'acide oxalique qu'un poids donné de l'hydrate transforme en acide carbonique. Pour cette dernière détermination (1), j'ai eu recours au procédé de M. Hempel (2), qui consiste, comme on le sait, à déterminer la quantité d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammoniaque que transforme en acide carbonique un poids donné de suroxyde de manganèse.

L'eau était ainsi dosée par différence.

Afin de contrôler ce procédé, j'ai cherché à doser l'eau directement. A cet effet, j'ai chauffé jusqu'au rouge dans un tube de verre vert un poids donné d'hydrate et recueilli l'eau dégagée dans deux tubes à ponce sulfurique pesés d'avance et dont le deuxième sert de témoin.

Afin de dégager toute l'eau de l'oxyde, il faut, lorsqu'il ne dégage plus rien, faire passer un courant d'air sec sur le résidu encore rouge. Dans ces conditions, j'ai constaté que les proportions d'eau trouvées directement ou par différence sont identiques.

Préparation. — Parmi les procédés indiqués dans les livres, celui de M. Berthier seul m'a fourni du bioxyde de manganèse pur; il consiste à traiter à plusieurs reprises par l'acide azotique concentré et bouillant l'oxyde rouge de manganèse pur et finement pulvérisé.

---

(1) A l'aide de ce procédé, en effet, j'ai constaté, en dosant à plusieurs reprises et dans des conditions variées, la quantité d'oxygène contenue dans le $MnO^{\frac{4}{3}}$ pur en sus du MnO, que les nombres 6,90, 6,95, 7,05, 7,10 ne diffèrent que de 1 à 2 millièmes au plus du nombre 6,97 pour 100 exigé par la théorie.

(2) MOHR, *Analyses chimiques par liqueurs titrées*, p. 162 et 187.

Quant à la méthode généralement employée et qui consiste à faire agir le chlore en excès sur le carbonate de manganèse précipité, elle produit un suroxyde qui, supposé anhydre, ne renferme que 15,54 pour 100 d'oxygène en sus de MnO au lieu de 18,35 qu'exige la théorie. Cet oxyde, ainsi que je le montrerai plus loin, n'est qu'une combinaison de MnO^2 et de MnO dont la composition doit être représentée par la formule

$$5(MnO^2)\,MnO,$$

et il faut le traiter à plusieurs reprises et à l'ébullition par l'acide azotique ordinaire ou de l'eau contenant au moins 10 pour 100 de son poids d'acide azotique, pour lui enlever la totalité du MnO qu'il renferme. Le produit finalement obtenu alors présente sur celui que l'on obtient avec l'oxyde rouge l'avantage d'être plus divisé.

Dans tous les cas, lorsque les traitements à l'acide et les lavages ont été suffisamment répétés, le MnO^2, dont on a séparé tout le MnO auquel il était combiné, ne décolore plus une dissolution de permanganate de potasse employée même en très-petite quantité. Au contraire les mélanges de MnO^2 et de MnO décomposent de ce réactif une quantité en rapport avec la proportion de MnO qu'ils renferment.

J'ai observé sur le bioxyde de manganèse pur un fait assez curieux, constaté déjà par M. Péan de Saint-Gilles (1) à l'égard de l'oxyde de fer modifié par la chaleur.

Au moment où, par suite des lavages, l'eau au sein de laquelle se trouve le bioxyde n'est plus acide, une quantité notable de celui-ci forme avec l'eau une liqueur brune qui, trouble à la lumière réfléchie, semble au contraire parfaitement claire à la lumière réfractée. Cette espèce de dissolution passe sans être décomposée à travers un filtre en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVI, p. 47.

papier ou une mince couche d'amiante, et ne se trouble ni par l'agitation ni par un repos prolongé plusieurs jours et même plusieurs semaines; il suffit au contraire d'ajouter à la dissolution de très-petites quantités de certains corps, tels que AzO^5, SO^3HO, HCl, KO, BaO, HCl, HO, AzH^3, pour que tout de suite elle se trouble et redevienne incolore après avoir déposé le bioxyde qui lui communiquait sa couleur brune.

Propriétés acides. — Voici maintenant sur quels faits je m'appuie pour croire que le bioxyde de manganèse est un acide faible et non un oxyde indifférent.

Le bioxyde au sein d'une eau de lavage neutre rougit fortement et immédiatement le papier bleu de tournesol; mis en contact avec des dissolutions d'alcalis de chaux, de baryte, ajoutées peu à peu, il en absorbe des quantités très-notables; remplace-t-on les alcalis par leurs carbonates, l'oxyde de manganèse absorbe de même les bases et dégage alors une quantité correspondante d'acide carbonique, et, ce qui est fort curieux, ce dernier phénomène se produit encore lorsque l'on met le bioxyde en contact avec des carbonates de chaux et de baryte précipités ou même des fragments de marbre; enfin, pour démontrer d'une manière encore plus frappante la fonction d'acide faible que joue le bioxyde, je mentionnerai la propriété qu'il possède de faire devenir immédiatement et franchement acides les solutions neutres de sels de chaux, de baryte, de manganèse, d'argent, etc., etc., et même de chlorure de sodium ou de sulfate de potasse avec lesquelles on le met en contact.

En présence de ces faits, pour refuser au bioxyde de manganèse un rôle acide, il faut nécessairement admettre que, par suite de son état de division, il peut retenir une certaine quantité de l'acide qui échappe ensuite à l'action des lavages.

Lorsque l'on considère la proportion de base que neutralise le bioxyde, on ne peut que repousser cette hypothèse, parce qu'il faudrait admettre que cette quantité retenue pût s'élever aux $\frac{8}{100}$ au moins du poids de l'hydrate; du reste il est aisé de constater qu'après la saturation du bioxyde par une base alcaline ou terreuse, ni la liqueur ni le précipité ne renferment de traces d'un acide étranger.

Capacité de saturation. — Le bioxyde de manganèse jouit donc de propriétés acides nettement caractérisées; une fois convaincu de ce fait, j'ai recherché à l'aide de quelques expériences s'il formait avec les bases des composés définis et quelle était dans ces derniers sa capacité de saturation. Voici les résultats auxquels je suis parvenu :

Différents bioxydes préparés au sein de l'acide azotique bouillant, mis en contact avec des dissolutions étendues de carbonate de potasse et de soude, ont absorbé à froid comme à chaud 7 pour 100 de la première base et 4,1 pour 100 de la seconde, c'est-à-dire $\frac{1}{14}$ d'équivalent de potasse et $\frac{1}{16}$ de soude, et donné probablement naissance à des composés représentés par la formule

$$15(MnO^2)MO.$$

Je fus étonné par ces faits lorsque je les constatai, parce que je savais déjà que le produit de l'action du chlore en excès sur le carbonate de manganèse est une véritable combinaison de MnO^2 et de MnO, ayant pour formule de sa composition

$$5(MnO^2)MnO.$$

Cette diversité me fit penser que le bioxyde de manganèse produit à froid pouvait bien être doué d'une capacité de saturation différente de celle qu'il présente lorsqu'il a été produit au sein de l'acide azotique bouillant.

Les expériences suivantes, qui reviennent en définitive à mettre le MnO^2 produit à froid en contact avec la potasse, la chaux et le protoxyde de manganèse, sont, je crois, de nature à faire admettre cette supposition.

Manganite de potasse. — Lorsque l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution alcaline pure de manganate de potasse jusqu'à ce que la totalité de l'alcali libre soit carbonatée, aussitôt la décomposition du manganate apparaît : il se produit du permanganate qui colore en rose le mélange et un précipité jaune hydraté composé de manganèse, d'oxygène et de potasse qui se dépose. Ce précipité bien lavé contient certainement le manganèse à l'état de bioxyde, car il ne décolore pas de traces de Mn^2O^7KO, et l'analyse prouve qu'en lui le rapport du manganèse à l'alcali est représenté par la formule

$$5(MnO^2)KO.$$

L'analyse en effet fournit 17,2 pour 100 de potasse dans le composé supposé anhydre et la théorie en exige 21,3, 17,8, 15,2 pour 100 dans les composés 4, 5 et 6$(MnO^2)KO$.

Manganite de chaux. — Lorsque l'on verse une dissolution d'azotate de manganèse dans une dissolution d'hypochlorite de chaux maintenue en assez grand excès pour que le mélange conserve une réaction alcaline, on donne naissance à un précipité brun-noir formé de manganèse, d'oxygène et de chaux qui, de même que le précédent, ne décolore pas le permanganate de potasse et dont la composition est représentée par la formule

$$5(MnO^2)CaO.$$

L'expérience, en effet, fournit 11,8 pour 100 de chaux dans le sel supposé sec et la théorie en exige 13,8, 11,3, 9,7 dans les composés 4, 5 et 6 $(MnO^2)CaO$.

Manganite de manganèse. — Lorsque dans un flacon de plusieurs litres on fait passer pendant plusieurs heures un courant de chlore sur du carbonate de manganèse précipité tenu en suspension dans peu d'eau, après un certain temps la décomposition commence et du jour au lendemain elle est ordinairement achevée; on le reconnaît du reste à ce double signe que le mélange sent encore fortement le chlore et que le précipité ne fait plus effervescence au contact des acides étendus.

Cette opération revient en définitive à mettre le MnO^2 produit à froid en contact avec le carbonate de manganèse ou avec une solution de manganèse constamment maintenue neutre par ce carbonate.

Dans ces conditions on trouve par l'analyse dans ce composé supposé anhydre 15,60 pour 100 d'oxygène en sus du MnO. Or la théorie en exige 15,25, 15,8, 16,15 pour 100 dans les composés 4, 5 et $6(MnO^2)MnO$.

Ici le doute est permis entre les deux formules

$$4(MnO^2)MnO \quad \text{et} \quad 5MnO^2MnO,$$

mais la seconde des expériences suivantes, qui comprennent les actions réciproques du permanganate de potasse et des sels de manganèse, prouvent clairement que, dans les conditions précédentes, c'est du $5(MnO^2)MnO$ qui a dû prendre naissance.

Ces réactions sont peu connues; elles sont différentes suivant que l'un ou l'autre corps est en excès.

Première réaction. — Lorsque l'on verse peu à peu une dissolution titrée de chlorure de manganèse dans une dissolution également titrée de permanganate de potasse, on observe les faits suivants : tant que ce dernier réactif est en excès, tout le manganèse du sel passe à l'état de MnO^2, en même temps que les deux tiers de l'acide avec lequel il

était combiné deviennent libres; cette quantité d'acide mis en liberté devient même assez forte à un moment pour empêcher que de nouvelles additions de sel de manganèse décomposent le Mn^2O^7KO restant : mais si on a soin de neutraliser cet acide à l'aide de carbonate de chaux précipité à mesure qu'il se produit, on constate qu'il faut verser 3 équivalents de MnCl dans 1 de Mn^2O^7KO pour que celui-ci soit décoloré et que la liqueur ne renferme plus de manganèse, suivant l'équation suivante :

$$3MnCl + Mn^2O^7KO + 2HO = KCl + 2HCl + 5MnO^2\ (1).$$

Seconde réaction. — Si c'est le permanganate que l'on verse peu à peu dans le chlorure, alors tout le permanganate se décompose, en même temps que la liqueur devient acide et qu'un précipité brun clair prend naissance; si on a soin de neutraliser comme précédemment l'acide mis en liberté, on constate, après avoir versé 1 équivalent de Mn^2O^7KO dans 4 de MnCl, que les trois quarts de l'acide chlorhydrique ont été mis en liberté et qu'il ne reste plus de manganèse dans les liqueurs; cette première partie de la réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$4MnCl + Mn^2O^7KO + 3HO = KCl + 3HCl + 5MnO^2MnO\ (1).$$

Puis si l'on continue à verser le permanganate titré, le précipité seul en décolore la quantité capable de transformer le manganite $5(MnO^2)MnO$ en 6 équivalents d'acide manganeux MnO^2.

Dans ces diverses réactions on n'a jamais observé de dégagement d'oxygène ou de chlore.

Je ferai remarquer que dans la deuxième expérience on ne peut à l'aide de formules simples représenter la forma-

(1) Ces réactions ne peuvent servir de base à un mode de dosage par les liqueurs titrées du manganèse ou du permanganate, parce que, pour être complètes, elles exigent des agitations trop fréquentes et trop prolongées.

tion d'un manganite de manganèse ayant pour formule

$$4(MnO^2)MnO$$

et conclurai que 5 équivalents de MnO^2, mis en contact avec un sel de manganèse maintenu neutre, lui enlèvent 1 équivalent de base métallique pour produire un manganite de manganèse dont la formule est semblable à ceux de potasse et de chaux.

Je terminerai ce travail en exposant quelques phénomènes de double échange dont sont susceptibles les manganites précédents et qui prouvent que ces composés en présence des sels solubles se comportent comme les sels insolubles ordinaires.

Les manganites alcalins, par exemple, échangent au moins la plus grande partie de leurs bases contre la chaux ou la baryte, aussitôt qu'on les met en contact avec des solutions neutres de ces terres, et très-aisément la totalité lorsque c'est avec des solutions de manganèse, d'argent ou de mercure qu'ils sont mélangés.

Enfin les manganites calcaires mélangés avec ces mêmes solutions métalliques échangent facilement aussi leurs bases contre les oxydes que renferment ces dernières.

Conclusion. — Il me paraît résulter de ce travail que le nom qui convient à la combinaison de 1 équivalent de manganèse et de 2 équivalents d'oxygène est celui d'*acide manganeux*, que cet acide est faible et qu'il forme des combinaisons définies avec les bases, mais que sa capacité de saturation, lorsqu'il a été préparé à froid, n'est pas la même que celle qu'il présente lorsqu'il a été préparé au sein de l'acide azotique bouillant.

SUR LA FORMATION DU LIMON DU NIL.

(Extrait d'une lettre de M. MÉHÉDIN a M. DUMAS.)

Au mois d'avril et de mai, le kamsin ou vent du désert souffle pendant cinquante jours sur l'Égypte. Le sable qu'il apporte obscurcit le ciel et couvre la terre d'une légère couche, tandis que le sable qui tombe dans le Nil va au fond, vu sa pesanteur. Au mois de juin, le calme se rétablit : le vent du nord commence à se lever chaque jour de plus en plus puissant. Il doit durer pendant presque tout l'été, et sans lui il serait difficile de vivre à cette époque en Égypte. Ce courant atmosphérique est-il occasionné par les pluies torrentielles qui tombent alors au Soudan et au delà? Je l'ignore. Mais toujours est-il que dès le 1er juillet on voit au Caire le Nil grossir et changer de couleur; de gris-vert il passe au jaune terreux, pour arriver bientôt à l'ocre jaune. Sa crue n'est pas régulière, il monte plus ou moins rapidement et baisse quelquefois momentanément.

Au rebours de tous les voyageurs qui profitent de l'hiver pour remonter le fleuve, je m'embarquai à Boulac le 5 juillet 1860; j'arrivai à la seconde cataracte le 15 août et je redescendis à Thèbes où, le 10 septembre, je m'établis pour plusieurs mois. J'ai donc eu occasion de bien voir l'inondation et d'en apprécier les immenses résultats agronomiques. C'est ce qui me donna l'idée de récolter quelques échantillons de ce limon.

Vers le 30 septembre l'inondation est à son apogée, et dans certains jours la vallée maintenue entre les deux chaînes libyque et arabique ne présente plus que l'aspect d'un interminable détroit semé de nombreuses îles.

En octobre, l'eau ayant pris décidément un mouvement de retraite, je vis la couche du limon déposé sur la terre. Il

formait une croûte plus ou moins épaisse selon l'irrégularité et les pentes du terrain. En séchant au soleil, elle se fendillait, se racornissait naturellement du côté de la chaleur. La couche de sable déposée sur la terre par le kamsin au mois de mai précédent, si légère qu'elle pût être, avait empêché l'adhérence de cette couche de limon au sol de l'année précédente, et la récolte des échantillons semblables à celui que j'ai eu l'honneur de vous envoyer, devenait la chose la plus simple et la plus facile du monde, sans aucune chance d'erreur. Aussi vous pouvez compter avoir sûrement entre vos mains le limon du Nil de l'inondation de 1860.

J'aurais pu recueillir plus de cinq cents couches de ce même limon, et ce dans leur ordre chronologique; car, grâce au passage du kamsin qui vient chaque année aussi régulièrement que l'inondation du Nil, j'ai vu, alors que le fleuve montait, de vastes éboulements de ses berges laissant à nu et au vif une coupe remarquablement lisible de ces terrains d'alluvion, et où chaque année est indiquée en caractères aussi clairs que peut l'être l'âge d'un chêne séculaire suivant sa coupe horizontale.

Ayant recueilli la couche déposée en forme de croûte sur la terre, j'ai complété sans plus de difficulté l'échantillon des matières roulées pendant l'inondation en jetant au plus fort du courant un seau qui a descendu jusqu'au fond et m'a ramené d'une profondeur de 10 à 15 mètres le sable que je vous adresse aujourd'hui, sable qui m'a paru, après plusieurs sondages, former le fond général du fleuve et être en majeure partie le même que le kamsin soulève comme je l'ai dit plus haut et dont les nuages s'abattant sur le fleuve s'en vont au fond.

Enfin sur ma barque, où je n'avais d'autre boisson que de l'eau boueuse qui roulait à mon bord, je la filtrais pour la rendre potable, et je vous envoie aussi le résultat de cette opération, qui représente par conséquent la portion

la plus légère du limon, puisqu'elle a été constamment prise à la surface des eaux, comme le sable a été recherché à la plus grande profondeur.

J'ai pensé qu'il vous serait agréable d'analyser aussi l'eau et la terre formant le fond des lacs à natron. Je vous envoie une bouteille contenant ces deux échantillons. L'eau a été recueillie au 15 novembre 1860 (toujours à Thèbes), c'est-à-dire à une époque où elle n'a point encore repris cette couleur *rouge lie de vin* qui la distingue pendant la majeure partie de l'année.

J'avais aussi récolté l'écume épaisse et grasse qui couvre ces lacs à cette époque. Je la filtrai sur du papier où elle perdit les couleurs rouge, bleue, blanche, violette qui la marbraient sur toute la surface, et elle prit en séchant une teinte uniforme (vert feuille de chêne).

Mais sa nature pestilentielle m'a obligé de m'en débarrasser. Elle contenait un genre d'insectes assez curieux.

L'échantillon qui se trouve dans le vase poreux est une terre stérile qui par-ci par-là forme de petites oasis toujours humides, incultes et désolées au milieu de la terre féconde et chaude de la vallée.

J'ai dit stérile, c'est à tort : il y pousse une espèce de plante grasse épineuse, qui vient également aux alentours des lacs à natron, ce qui m'a fait supposer que le niveau des eaux de soude naturelle étant quelquefois inférieur à la surface du sol, la nappe invisible manifestait encore sa présence, grâce à la capillarité des terrains supérieurs. Enfin comme dernière et utile remarque, tout ce que j'ai eu l'honneur de vous faire remettre a été recueilli dans la plaine, aujourd'hui nivelée, où s'élevait, d'après les historiens, la fameuse Thèbes aux cent portes, opinion sur laquelle un observateur qui voit la place trouve beaucoup à redire.

CONSTITUTION CHIMIQUE DES LACS A NATRON;

PAR M. EDMOND WILLM.

Les produits recueillis par M. Méhédin m'ayant été confiés par M. Dumas, pour en effectuer l'analyse, celle-ci a donné les résultats suivants :

Eau des lacs à natron. — Le caractère fondamental de cette eau est d'être alcaline, et beaucoup plus après une ébullition prolongée qu'auparavant. Elle est fortement colorée en jaune, à cause des matières organiques dissoutes à la faveur du carbonate de soude. Elle ne précipite point les sels de magnésie, ce qui indique que la soude carbonatée qu'elle contient y est toute à l'état de bicarbonate; au reste elle contient du bicarbonate de magnésie en dissolution. Elle précipite abondamment les eaux de chaux et de baryte, ainsi que l'oxalate d'ammoniaque, au moins avant d'avoir été portée à l'ébullition, car après cela toute la chaux se trouve précipitée. Le chlorure de baryum n'y fait apparaître aucun précipité; après addition d'acide nitrique, cette absence totale de sulfates est assez remarquable; le nitrate d'argent au contraire fournit un précipité très-abondant de chlorure d'argent. On a constaté en outre l'absence du brome, de l'iode et de l'acide nitrique; mais, n'ayant pu opérer que sur un tiers de litre environ, ces dernières déterminations peuvent laisser quelque doute. L'analyse spectrale n'y a fait trouver aucun des nouveaux métaux alcalins; elle ne présentait que la raie jaune du sodium, avec une grande intensité, et des traces très-fugitives des raies du potassium.

On a évaporé au bain-marie 300 centimètres cubes de cette eau; le résidu pesait $1^{gr},322$. Il est à remarquer que ce résidu, qui noircissait par la calcination, n'a pas été incinéré, de peur de pertes. Sur les carbonates et sur le

chlorure de sodium. Voici les chiffres obtenus par l'analyse, et ramenés à 1 litre d'eau.

	gr	
Carbonate de chaux.........	0,375	dissous à l'état de bicarbonates.
— de magnésie.......	0,531	
— de soude..........	1,373	
Chlorure de sodium..........	1,798	
Silice......................	0,057	
Alumine et peroxyde de fer...	0,063	
Matières organiques et pertes..	0,210	
Poids du résidu par litre...	4,407	

Dépôt terreux des lacs à natron. — Ce dépôt, très-noir à l'état humide, prend une teinte beaucoup plus claire par la dessiccation. Pour l'analyse, on en a desséché une partie à 120° environ, dans l'étuve à huile; après cette dessiccation, le dépôt subit par la calcination une perte 6,8 pour 100. Voici du reste la composition de ce dépôt :

Perte au feu (acide carbonique et matières organiques, moins l'azote)..........	6,69
Azote...........................	0,11
Silice (quartz, mica).................	77,20
Alumine et peroxyde de fer...........	11,15
Acide phosphorique.................	0,65
Chaux.........................	1,90
Magnésie.......................	0,20
Soude..........................	0,30
Acide chlorhydrique et autres matières non dosées (portion soluble dans l'eau).	1,80
	100,00

Terre stérile avoisinant les lacs à natron. — Cette terre est jaune, siliceuse, alcaline, et contient des débris de racines, provenant sans doute des plantes grasses mentionnées par M. Méhédin. Soumise à l'incinération, on y reconnaît très-aisément des cristaux de quartz et des paillettes

abondantes de mica qui s'y trouvent disséminées, comme dans beaucoup de terrains de sédiment. Ces paillettes n'étant pas attaquées par l'acide chlorhydrique, ses éléments ont été comptés comme silice dans l'analyse. Cette terre a été séchée à 120°, puis soumise à la calcination, ce qui lui a fait subir une perte de 16,30 pour 100. Voici les résultats de l'analyse, ramenés à 100 parties de terre séchée à 120° :

Matière organique, moins l'azote.......	14,75
Acide carbonique, uni à la soude......	1,29
Azote................................	0,26
Silice (quartz, mica)...............	51,35
Alumine et peroxyde de fer...........	9,62
Acide phosphorique..................	0,58
Chaux (combinée à de la silice)........	1,40
Sulfate de chaux....................	3,91
Chlorure de sodium..................	13,45
— de magnésium..............	1,36
— de calcium.................	0,42
Soude, à l'état de carbonate...........	1,82
	100,21

La détermination de l'azote s'est faite par la chaux sodée et à l'aide de liqueurs titrées, de même que pour l'analyse du dépôt précédent. L'acide phosphorique, dans les deux cas a été dosé dans le précipité d'alumine, par la méthode dite *du conservatoire*.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — DE L'ACTION DES DISSOLVANTS SUR LA HOUILLE;

PAR M. DE COMMINES DE MARCILLY.

MM. Pelouze et Fremy, dans leur *Traité de Chimie générale*, 1re édition, t. III, p. 264, disent :

« Les houilles sont formées par un mélange de différents

corps insolubles dans tous les dissolvants et que l'on n'a pu, par conséquent, séparer les uns des autres. »

M. Delesse nous paraît être le premier qui ait signalé l'action des dissolvants sur la houille; voici comment il s'exprime à ce sujet dans ses études sur le métamorphisme (*Annales des Mines*, t. XII, p. 101) :

« Il n'est pas inutile de remarquer ici que les combustibles peuvent perdre leurs matières bitumineuses et volatiles autrement que par la chaleur. Ainsi, lorsqu'on les traite par la benzine, qui est un des produits de la distillation de la houille, on en dissout certaines parties. M. Jacquelain, qui a eu l'obligeance d'exécuter ces essais, a trouvé que, pour la tourbe, la proportion dissoute par la benzine est considérable et peut dépasser 25 pour 100; pour le lignite, elle s'élève encore à plusieurs centièmes. *Pour la houille, la proportion est ordinairement moindre.* »

J'avais déjà constaté les mêmes faits sans les avoir annoncés; je poursuivais alors l'étude de l'action des dissolvants sur la houille; j'espérais arriver à séparer quelques-uns des principes immédiats qui la composent, jeter un nouveau jour sur sa composition réelle et découvrir de nouvelles propriétés qui m'auraient donné l'explication des altérations qu'elle subit à l'air ou sous l'action d'une faible température, altérations que j'ai exposées dans un Mémoire sur les principales variétés de houille consommées sur les marchés de Paris et du nord de la France (1); mais les recherches auxquelles je me suis livré ne m'ont pas donné de résultats importants; je crois cependant qu'il n'est pas inutile de les faire connaître, car des faits nouveaux qui concernent une matière d'un usage aussi général que la houille ne sauraient être sans intérêt.

J'ai soumis successivement les houilles sèches à longue

(1) *Annales des Mines*, t. XII. — Mémoire présenté à l'Académie des Sciences. — *Voir* le rapport de M. Pelouze, séance du 10 mai 1858.

flamme, les houilles grasses à longue et à courte flamme, et les houilles maigres à l'action des dissolvants; je me suis servi des divers appareils qui permettent de faire agir le liquide bouillant et sa vapeur sur le corps que l'on étudie; j'ai même opéré sous une pression de 15 atmosphères dans une marmite de Papin.

Les résultats obtenus ont été sensiblement les mêmes que ceux que l'on obtient quand on laisse digérer quarante-huit heures la houille en poudre dans le liquide à une douce température, ou bien quand on opère la digestion à chaud pendant quelques heures.

Les dissolvants que j'ai essayés sont :

1° Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, la potasse.

Leur action sur la houille est nulle, ou à peu près nulle, quelque longue que soit la durée de la digestion.

2° L'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

L'alcool a une action très-faible sur les houilles grasses et se colore à peine; les autres dissolvants agissent davantage et prennent une couleur d'un brun foncé tirant sur le vert.

C'est le chloroforme qui se colore le plus fortement et semble dissoudre la plus grande quantité de matière. Il suffit de le laisser digérer quarante-huit heures à une douce température, avec de la houille cassée en petits morceaux et exempte de poussière, d'agiter de temps à autre, de laisser reposer, enfin de décanter; il est bon de faire bouillir le liquide avec la houille pendant quelques minutes, puis de laisser reposer; de cette manière il se colore davantage. On le sépare de la houille par une simple décantation; si l'on voit qu'il s'est formé de la poussière et que celle-ci est entraînée, il convient de filtrer sur du verre pour obtenir un liquide parfaitement clair.

Lorsqu'on distille ce liquide au bain-marie et à la température de 65°, qui est celle de l'ébullition du chloroforme, puis qu'on arrête l'opération au moment où la température devrait être élevée pour que la distillation continuât, il reste dans la cornue un liquide qui, placé dans un tube étroit et vertical, se sépare en deux parties distinctes : la partie inférieure est une huile lourde et colorée ; la partie supérieure une huile légère et incolore, mélangée de chloroforme.

L'odeur qu'exhalent ces huiles est celle du vinaigre de bois ; elle est en partie masquée par celle du chloroforme ; mais lorsque la houille a été traitée par l'éther, cette odeur est très-prononcée.

Quoique j'aie opéré généralement sur 500 grammes à 1 kilogramme de houille en très-petits morceaux, que je traitais par 500 grammes à 1 kilogramme de chloroforme, je n'ai pas obtenu assez d'huiles pour les rectifier convenablement, être sûr de leur pureté et en faire l'analyse.

Si, au lieu d'arrêter la distillation quand la température dépasse 65° à 66°, on continue à chauffer, celle-ci s'élève sans qu'on puisse saisir de point où elle reste quelque temps stationnaire ; de 150 à 180° la liqueur se décompose, et il reste dans la cornue un corps solide, noir et caverneux qui en tapisse les parois, et qui n'est autre que du carbone pur.

Placé dans une capsule de platine et porté dans le moufle d'un fourneau de coupelle, il brûle complétement sans laisser le moindre résidu.

J'avais espéré qu'en opérant la digestion sous une pression de 15 atmosphères, j'aurais obtenu plus de matières ; mais mon attente a été déçue.

Les houilles sur lesquelles j'ai principalement opéré sont celles de l'Agrappe, houilles grasses maréchales, celles du nord du bois de Broussu, houilles grasses à longue flamme,

celles du Haut-Flénu, houilles sèches à longue flamme. Les résultats obtenus avec ces diverses variétés de houille ont été sensiblement les mêmes.

Avec les houilles demi-maigres ou demi-grasses, telles que celles de Charleroi, les dissolvants se colorent légèrement.

Avec les houilles maigres, ils ne se colorent point du tout et la liqueur décantée distille sans résidu ; ce fait permet de conclure qu'elles ne renferment pas les mêmes principes immédiats que les houilles grasses, lesquels sont peut-être le brai et quelques-unes des huiles carburées qui se dégagent de celles-ci par l'action de la chaleur.

Il eût été très-curieux de voir si ces substances préexistent dans la houille, ou si elles prennent naissance, par la décomposition sous l'action de la chaleur, des principes immédiats qui forment la houille ; nos expériences ne nous permettent point d'émettre une opinion certaine à ce sujet : l'action des dissolvants est trop faible pour qu'on puisse résoudre la question ; nous n'avons pas même remarqué que le coke obtenu avec les houilles qui avaient été soumises à leur action, fût moins bien agglutiné.

En résumé, l'action des dissolvants établit seulement une différence caractéristique entre les houilles maigres et les autres espèces de houille, en ce qu'ils n'agissent point sur elles, tandis qu'ils agissent sur celles-ci : ils permettent d'en extraire de petites quantités de carbures d'hydrogène liquide, l'un coloré, l'autre incolore : le premier a une densité beaucoup plus grande que l'autre ; c'est une huile lourde, le second une huile légère ; ils se décomposent à une température de 18° environ en laissant un résidu charbonneux et en exhalant une forte odeur de vinaigre de bois.

La définition que donnent MM. Pelouze et Fremy de la houille doit donc subir une légère modification ; il convient de dire que les houilles sont formées par un mélange de différents corps *insolubles* ou *peu solubles* dans les dissolvants.

SUR LE DOSAGE RAPIDE DES SULFURES SOLUBLES RENFERMÉS DANS LES SOUDES BRUTES;

PAR M. H. LESTELLE.

Les sulfures solubles dont on ne saurait empêcher d'une manière absolue la formation dans la fabrication de la soude factice, ont une grande importance au point de vue de la valeur commerciale de ce produit. Aussi est-il important, dans le cours de la fabrication, de vérifier d'une manière fréquente les proportions relatives de sulfure renfermées dans les soudes brutes. Le moyen suivant permet de faire ces dosages avec exactitude et rapidité.

Il est basé sur l'insolubilité du sulfure d'argent et la solubilité de tous les autres sels argentiques en présence de l'ammoniaque.

Je prépare une liqueur normale de nitrate d'argent ammoniacal, en dissolvant 27^{gr},690 d'argent fin dans l'acide nitrique pur, ajoutant à la liqueur 250 centimètres cubes d'ammoniaque et étendant d'eau, de manière à compléter le volume de 1 litre. Chaque centimètre cube de cette solution correspond à 0^{gr},010 de monosulfure de sodium.

Je dissous ensuite dans l'eau la matière à analyser, j'y ajoute de l'ammoniaque, je porte à l'ébullition, puis j'y verse goutte à goutte, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, la liqueur d'argent ammoniacale qui forme un précipité noir de sulfure d'argent. Lorsque j'approche du terme où tout le soufre est précipité, je filtre, et dans la liqueur filtrée je verse de nouveau de la solution argentique, jusqu'à ce qu'après des filtrations répétées une goutte de celle-ci ne produise plus qu'un léger louche. L'essai est alors terminé et il suffit de lire les divi-

sions indiquées par la burette et de comparer ce nombre avec celui de la pesée.

Lorsqu'il s'agit de quantités de sulfure excessivement faibles, il faut faire une liqueur argentique plus étendue et dont chaque centimètre cube correspond à $0^{gr},005$ de sulfure.

J'ai dosé par ce moyen très-rapide, et qui pour un essai exige au plus cinq minutes, la quantité de sulfures contenus dans des lessives de soude et de la soude factice. J'ai pu constater ainsi que les soudes bien fabriquées contiennent toujours de 0,10 à 0,15 pour 100 de sulfure, tandis que les soudes mal travaillées qui ont été soumises trop longtemps à l'action du feu et qu'on désigne sous le nom de soudes brûlées, en contiennent une proportion qui s'élève jusqu'à 4, 5 et même 6 pour 100. De telles différences altèrent les qualités des soudes, et par suite des lessives destinées à la fabrication du sel de soude; il est donc utile d'opérer ces dosages le plus fréquemment possible. D'ailleurs la présence du chlorure de sodium, du sulfate de soude, du carbonate de soude, de la soude caustique, etc., n'en altèrent en rien l'exactitude par suite de la solubilité dans l'ammoniaque des précipités que ces corps peuvent donner avec le nitrate d'argent.

EXPÉRIENCES DESTINÉES A METTRE EN ÉVIDENCE LE DÉFAUT D'ACHROMATISME DE L'ŒIL. — EXPLICATION D'UN CERTAIN NOMBRE D'APPARENCES DUES A CETTE CAUSE;

PAR M. F.-P. LE ROUX.

En continuant mes recherches sur la réfraction produite par les milieux gazeux, j'ai voulu y joindre l'étude de la

dispersion produite par ces milieux. Dès les premiers essais que je fis sur ce sujet, je reconnus certaines anomalies dont je vis bientôt qu'il fallait attribuer la cause à l'œil lui-même.

L'objet du présent Mémoire est d'établir par des expériences directes que l'œil n'est pas achromatique, de montrer l'influence de cette circonstance dans la construction des lunettes, et enfin d'expliquer les apparences que l'on remarque dans l'observation des spectres très-étroits qui résultent de la dispersion par les milieux gazeux.

1. L'achromatisme de l'œil, longtemps admis *à priori*, fut d'abord révoqué en doute par Young, qui remarqua que son optomètre donnait la sensation du rouge et celle du bleu en deçà et au delà de la distance de vision distincte.

Wollaston remarqua qu'en regardant un point lumineux au travers d'un prisme de façon à donner lieu à un spectre linéaire, il était impossible de voir nettement à la fois les deux extrémités de ce spectre.

Arago varia de différentes manières l'expérience de Wollaston; il reconnut, que pour voir nettement un astre dans une lunette, il fallait enfoncer l'oculaire de quantités différentes lorsqu'on interposait entre l'œil et la lunette des verres diversement colorés.

Fraunhofer, Lehot, M. Vallée ont varié l'observation d'Arago en éclairant des fils fins par diverses lumières. Enfin M. Mathiessen a cherché à évaluer par le calcul à quelles distances devaient se former dans l'œil les images d'un même objet éclairé successivement par des rayons de diverses couleurs.

M. Plateau et M. Dove ont aussi donné à l'appui du défaut d'achromatisme de l'œil cette observation très-simple : si on regarde la flamme d'une bougie au travers d'un verre violet, on distingue une flamme rouge dans une auréole bleue, ou une flamme bleue bordée de rouge suivant que la

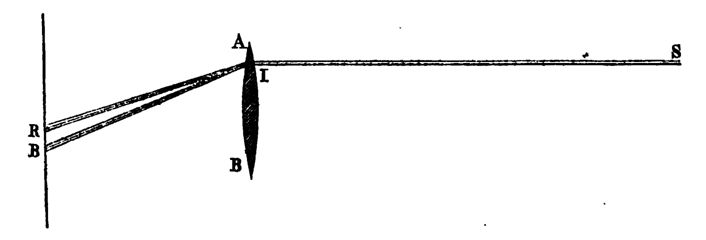
bougie est placée à une distance de l'œil plus grande ou plus petite que celle de la vision distincte. J'ai moi-même observé des apparences analogues avec une dissolution de chlorure de chrome, qui, comme on le sait, laisse passer du rouge et du vert en proportions variables suivant son épaisseur.

2. Comme on le voit, tous les arguments qui ont été mis en avant jusqu'ici contre l'achromatisme de l'œil reposent tous sur ce seul fait que la distance de la vision distincte est différente pour des objets éclairés par des lumières différentes.

Mais eu égard à l'incertitude qui règne encore relativement à un grand nombre des fonctions de notre appareil optique, il n'y a pas lieu de s'étonner que le défaut d'achromatisme de l'œil ne soit pas généralement reconnu, et qu'on persiste à attribuer à la diffraction des expériences de coloration qui proviennent évidemment de la dispersion de l'œil.

3. Aucune expérience, en effet, n'a encore prouvé d'une manière directe que les rayons de diverses couleurs qui composent un même pinceau lumineux suivissent dans l'œil des chemins différents. C'est ce que démontrent les expériences qui vont être décrites.

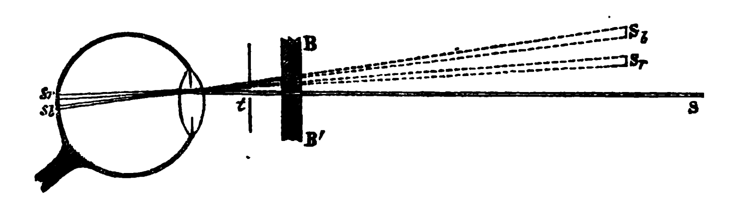
Leur principe est le suivant : Si sur une lentille non achromatique AB on fait tomber un pinceau lumineux SI,



ce pinceau supposé homogène sera d'autant plus dévié qu'il rencontrera la lentille en un point plus éloigné de son cen-

tre de figure. Si ce pinceau, au lieu d'être homogène, est composé de deux espèces de rayons, le rouge et le bleu par exemple, ces deux couleurs seront dispersées et donneront lieu à deux pinceaux émergents séparés dont l'intersection avec un écran fournira deux images, l'une bleue, l'autre rouge. L'écartement de ces deux images sera d'autant plus grand, toutes choses égales d'ailleurs, que le point d'incidence I sera plus excentrique.

4. Une manière très-simple de soumettre à cette épreuve le système convergent de l'œil consiste à regarder le soleil à travers un petit trou *t* de quelques dixièmes de millimètre, devant lequel on place un verre bleu-violet BB′ qui laisse



passer en quantités à peu près égales les rayons rouges et les rayons bleus. On n'admet ainsi dans l'œil qu'un faisceau de lumière très-étroit; si ce faisceau pénètre dans l'œil par la partie centrale de l'ouverture de la pupille, on ne perçoit qu'une seule image du soleil colorée de la teinte du verre; mais si on vient alors à déplacer l'œil dans un sens ou dans l'autre, cette image se dédouble, et au lieu d'un seul disque on en aperçoit deux, l'un rouge, l'autre bleu, d'autant plus séparés que le faisceau lumineux pénètre dans l'œil plus loin du centre de la pupille.

Dans la figure ci-dessus, nous avons exagéré à dessein cette séparation; mais ce que nous avons voulu surtout mettre en évidence, et que l'on peut vérifier facilement, c'est que lorsque le pinceau entre dans l'œil par le haut de l'ouverture de la pupille, on voit l'image bleue au-dessus de

l'image rouge, et lorsqu'il y pénètre par le bas, le contraire a lieu.

Il n'y a d'ailleurs, expérimentalement, aucune difficulté à se rendre compte du cas dans lequel on se place, puisqu'on sait dans quel sens on déplace l'œil devant le trou.

5. Imaginons maintenant qu'on supprime la partie supérieure de l'écran à l'endroit du trou *t*, cela ne changera évidemment rien aux circonstances du phénomène ; le pinceau lumineux, au lieu d'être limité par en haut et par en bas par les bords du trou, le sera en haut par la pupille et en bas par le bord de l'écran. Ainsi les mêmes apparences que nous venons d'observer au moyen d'un petit trou pourront nous être fournies par le bord d'un écran placé convenablement devant l'œil.

M. Brewster et bien d'autres avant et après lui ont fait une expérience analogue en regardant simplement le fond du ciel et mettant le doigt devant l'œil; lorsque les circonstances d'éclairement sont favorables, on aperçoit ainsi une sorte de spectre plus ou moins nettement dessiné.

En raison de la confusion qui dans l'expérience de Brewster résulte du peu d'intensité de la lumière qui pénètre dans l'œil et de la multiplicité des couleurs, la plupart des physiciens ont attribué le phénomène à la diffraction. Dans notre expérience, où nous n'avons affaire qu'à deux couleurs, où l'intensité lumineuse est énorme, la netteté du phénomène montre qu'il n'y a rien là qui ressemble à de la diffraction, mais que c'est bien un phénomène de dispersion.

6. On peut donner à notre expérience une autre disposition qui la rend à la fois plus commode et plus nette.

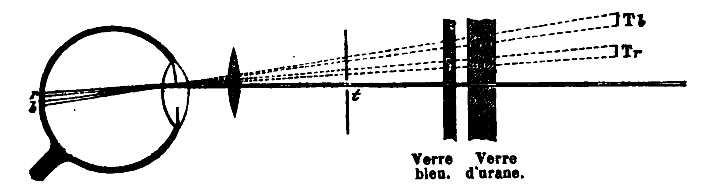
Au lieu de regarder le soleil à travers un petit trou *t*, on peut simplement regarder ce trou en l'éclairant par la lumière solaire réduite au rouge et au bleu par l'interposition d'un verre convenable. Mais il faut dans ce cas compléter

l'appareil par un oculaire dont nous allons justifier l'emploi.

Pour voir distinctement le trou t sans oculaire, il faudrait se placer à une distance de ce trou égale à la distance de vision distincte, qui est en moyenne de $0^m,25$. Or en négligeant les dimensions du trou, nous voyons qu'il en émerge un cône lumineux dont l'angle au sommet est d'environ 32', valeur du diamètre apparent du soleil; l'intersection de ce cône par le plan de la pupille placée à la distance de la vision distincte serait un cercle dont le diamètre aurait $0^m,25 \times \tang 32' = 0^m,0023$, c'est-à-dire à peu près la moitié de l'ouverture moyenne de la pupille. Une partie du faisceau lumineux pénétrerait donc par le centre de l'œil et l'autre par le bord, ce qui donnerait une sensation mixte.

Si au contraire on place devant le petit trou un oculaire, simple ou composé, on peut placer l'œil beaucoup plus près, le faisceau conique qui émerge du trou n'a pas le temps de s'élargir beaucoup; on peut alors voir deux images du trou entièrement séparées.

La figure ci-contre rend compte de la marche des rayons lumineux dans cette disposition. T_b et T_r sont les images virtuelles du trou dont l'œil perçoit la sensation.



L'effet est d'ailleurs d'autant plus marqué que le pinceau lumineux pénètre plus excentriquement dans l'œil, et par conséquent que la pupille est plus dilatée. On facilite sa dilatation en s'entourant la tête d'une étoffe noire qui empêche la lumière diffuse de pénétrer latéralement dans l'œil.

7. *Du choix des verres.* — Tous les verres bleus ou violets que l'on rencontre dans le commerce ne sont pas également convenables. Ils doivent d'abord être suffisam-

ment foncés en couleur ou épais pour absorber complétement le jaune que ces sortes de verres laissent passer sous une faible épaisseur. On doit d'ailleurs donner autant que possible la même intensité aux couleurs que l'on conserve. Quand on n'a pas à sa disposition un verre bleu convenable, on obtient facilement un bon effet en assortissant un verre bleu indigo à un verre bleu violet.

Enfin on trouve un grand avantage à placer, comme la figure l'indique, en avant du verre bleu, un verre d'urane d'un bon centimètre d'épaisseur. Ce verre absorbe les radiations ultra-violettes que le verre bleu laisse passer, et qui, par l'illumination qu'elles produisent dans l'œil, troublent l'observation. J'aurai d'ailleurs occasion de revenir, dans un Mémoire spécial, sur le rôle des rayons ultra-violets dans la vision.

Il y a aussi avantage à mettre le verre d'urane en avant du verre bleu, car sans cela l'illumination du verre d'urane, en éclairant directement le trou, fait concurrence au pinceau lumineux émanant du soleil, et diminue un peu la netteté du phénomène.

8. Tout ce qui précède suffit, je crois, pour rendre bien évident le fait de la dispersion oculaire. Ce fait rend compte d'un grand nombre d'expériences faites par divers observateurs sur la coloration des bords des objets, lorsqu'on vient à rétrécir au moyen d'un écran le pinceau de lumière qui pénètre dans l'œil. Sans m'arrêter à ces diverses expériences (1), je vais entrer dans quelques détails sur les conséquences de la dispersion oculaire dans la construction des lunettes, et sur les apparences variables que l'on remarque dans l'observation des spectres très-peu dilatés.

---

(1) On les trouve rassemblées dans un ouvrage intitulé : *Recherches sur quelques phénomènes de la vision*, par M. Trouessart ; Brest, 1854.

Dans cet ouvrage, l'auteur ne se borne pas à discuter les expériences déjà faites, mais il en décrit un grand nombre de nouvelles et les explique toutes par le chromatisme de l'œil et l'existence d'un réseau oculaire.

9. *Des conséquences de la dispersion de l'œil dans la construction des lunettes, et en général des instruments qui contiennent des verres oculaires.* — Plus d'une personne aura sans doute remarqué comme moi que lorsqu'on regarde dans une lunette un astre d'un faible diamètre apparent et d'un vif éclat, Jupiter par exemple, si on vient à déplacer l'œil devant l'oculaire, on observe une vive irisation, que l'on peut à volonté varier de sens en déplaçant l'œil à droite ou à gauche, en haut ou en bas. Ces irisations sont même remarquées dès l'abord par les personnes qui mettent pour la première fois l'œil à une lunette. Lorsqu'on a acquis l'habitude d'observer, on maintient sans s'en douter l'œil dans la position convenable pour voir l'image aussi achromatique que la lunette peut le permettre.

Le circonstances dans lesquelles se produit ce phénomène sont assez analogues à celles des expériences précédemment décrites pour qu'il soit inutile d'entrer dans de plus grands détails pour prouver que c'est un effet de la dispersion oculaire.

10. Supposons maintenant qu'au lieu d'un seul point lumineux nous en voulions observer deux dont la distance angulaire soit notable. La vision de ces deux points se fera par deux pinceaux distincts. Si l'un de ces pinceaux entre dans l'œil suivant son axe de figure, et par conséquent normalement aux surfaces réfringentes, le second y pénétrera plus ou moins obliquement; si donc le premier pinceau n'est pas dispersé, il n'en sera pas de même du second. On doit conclure de là que si on regardait avec un oculaire parfaitement achromatique une image fournie par un objectif également achromatique, on ne pourrait voir à la fois deux points de l'image sans irisation, mais qu'en déplaçant l'œil on verrait successivement tous les points du champ exempts de couleurs.

Telle n'est pas la condition que cherchent à réaliser les

bons constructeurs, qui font en sorte que tout le champ soit à la fois exempt d'irisation. Mais il est facile de se rendre compte que ce résultat n'est obtenu qu'en laissant à l'oculaire une dispersion égale à celle de l'œil, mais de sens contraire. Prenons une lunette remplissant les conditions que nous venons d'indiquer et dirigeons-la vers une mire vivement éclairée et composée de parties blanches sur un fond sombre, par exemple une de ces plaques sur lesquelles on inscrit le nom des rues. Si, après avoir mis l'instrument au point de manière à apercevoir tout le champ exempt d'irisations, on déplace l'œil devant l'oculaire, on voit les différentes parties du champ s'iriser dans un sens ou dans l'autre suivant le sens du déplacement de l'œil.

11. On doit conclure de ce qui précède que *dans une lunette achromatique aussi parfaite que possible l'oculaire doit conserver une certaine dispersion destinée à détruire celle de l'œil.*

Comme d'ailleurs tous les yeux n'ont pas exactement la même conformation, on doit en conclure qu'*une lunette parfaitement achromatique pour une personne pourra ne pas l'être aussi complétement pour une autre.*

Ces deux propositions, qui n'ont, je crois, jamais été énoncées jusqu'ici, expliquent comment il se fait que la pratique n'ait jamais sanctionné toutes les tentatives qui ont été faites pour déterminer *à priori* les conditions d'achromatisme des oculaires.

Les considérations qui précèdent conduisent à un mode d'essai systématique des oculaires. Ce mode d'essai, que je développerai plus tard, consisterait simplement à regarder avec l'oculaire que l'on veut essayer une simple plaque percée de trous, en éclairant cette plaque non par de la lumière diffuse, mais par des rayons ayant la même convergence que ceux qui devront former l'image dans l'instrument auquel on doit adapter l'oculaire.

12. *Des apparences variables que l'on remarque dans l'observation des spectres très-peu dilatés, tels que ceux produits par la dispersion des gaz.* — Imaginons qu'on éclaire avec une lumière réduite au rouge et au bleu une fente étroite dont l'image va se former au foyer d'un objectif. Cet objectif étant achromatique, le faisceau des rayons rouges et celui des rayons bleus se superposent et l'image de la fente qu'ils forment ne présente aucune trace d'irisation si nous la regardons, soit directement, soit avec un oculaire, de manière que les rayons pénètrent dans notre œil par le centre. Si alors nous déplaçons l'œil, nous voyons cette image se dédoubler, et au lieu d'une seule nous en percevons deux, l'une bleue, l'autre rouge. Si, de plus, au milieu de l'espace occupé par l'image nous mettons une croisée de fils, on voit deux images de cette croisée de fils, l'une au milieu de l'image bleue, l'autre au milieu de l'image rouge.

Les mêmes effets se produiront lorsque les couleurs qui composent le faisceau, au lieu d'être superposées, seront déjà séparées comme elles peuvent l'être par un milieu faiblement dispersif placé sur le trajet des rayons avant leur entrée dans l'objectif. Dans ce cas un mouvement donné à l'œil dans un sens écartera les couleurs, dans l'autre sens il les rapprochera.

Il semblerait d'après cela que des déterminations de la dispersion produite par les gaz faites par ce procédé doivent perdre toute précision. Il n'en est rien cependant, car si la position relative des couleurs dont se compose le spectre semble changer, leur position absolue est toujours indiquée nettement par la croisée de fils qu'on lui superpose. Bien plus, la dispersion oculaire peut venir en aide dans ce cas à l'observateur, en lui permettant de voir séparées des images en partie superposées et par conséquent de mieux saisir le milieu de chacune d'elles.

EXPÉRIENCES SUR LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DES SOLIDES;

PAR M. F. NEUMANN,

Professeur de physique à l'Université de Kœnigsberg.

Je vais d'abord, en peu de mots, caractériser la méthode que j'ai employée: 1° ce n'est pas l'état stationnaire des températures que j'observe, mais leur état variable, et ce qui permet de le faire servir à la détermination des pouvoirs conducteurs, c'est la convergence rapide des séries trigonométriques au moyen desquelles cet état variable est représenté; on peut se contenter des premiers termes de ces séries dès que le temps t a pris des valeurs assez grandes; 2° les barres dont ont fait usage n'ont à subir aucune déformation qui échappe au calcul; 3° on parvient à réaliser cette condition en introduisant dans la barre à étudier des piles thermo-électriques très-minces, formées d'un fil de fer et d'un fil de maillechort qui sont soudés dans la barre : tant que les températures des soudures sont comprises entre 0 et 100°, l'intensité des courants est proportionnelle aux différences de température, et cette loi s'écarte si peu de la vérité, qu'on peut l'admettre comme rigoureuse; 4° ma méthode permet de *déterminer en même temps les valeurs absolues de la conductibilité intérieure et de la conductibilité extérieure.*

Les barres employées avaient 3 à 4 lignes de côté. Les deux sondes thermo-électriques étaient soudées à peu de distance des extrémités de chaque barre, et leurs fils allaient rejoindre un galvanomètre différentiel auquel j'ai donné une disposition spéciale qui permet de mesurer exactement la somme et la différence des deux courants qui traversent

les piles; cette mesure se fait d'ailleurs à l'aide d'un appareil à miroir.

L'une des extrémités de la barre ainsi préparée était chauffée par la flamme d'un quinquet jusqu'à ce que les températures atteignissent l'état d'équilibre; puis on enlevait la flamme et l'on commençait, au bout d'un certain temps, à observer les sommes et les différences des intensités des deux courants; on les obtenait ainsi en fonction du temps, les oscillations isochrones de l'aiguille aimantée servant de chronomètre. La durée d'oscillation de mon appareil était de huit secondes, je pouvais donc déterminer les intensités des courants de huit en huit secondes. On voit déjà, sans faire le calcul, que les différences de ces intensités dépendent essentiellement de la conductibilité intérieure, tandis que les sommes correspondent à la conductibilité extérieure; et l'analyse conduit, en effet, à ce résultat que les rapports des sommes successivement observées s'expriment par une même constante, et les différences successives par une autre constante. La combinaison de ces deux constantes donne ensuite les valeurs absolues des deux pouvoirs conducteurs.

Dans quelques expériences j'ai aussi remplacé les barres par des anneaux, les sondes étant alors fixées en deux points diamétralement opposés.

Les premières observations que j'ai faites dans cette voie, il y a trois ans, ne portaient que sur la marche des différences; mais alors il a fallu employer au moins deux barres de longueurs différentes, ou bien deux anneaux de diamètre différent, pour déterminer à la fois les coefficients de conductibilité extérieure et intérieure. J'ai trouvé de cette manière les nombres suivants pour la conductibilité intérieure de quelques métaux dont j'ai eu soin de déterminer en même temps le poids spécifique et la conductibilité électrique relative.

	CONDUCTIBILITÉ calorifique intérieure.	POIDS spécifique.	CONDUCTIBILITÉ électrique.
Cuivre................	1306	8,73	73,3
Laiton................	356	8,48	17,9
Zinc................	362	7,19	21,1
Maillechort...........	129	8,54	6,45
Fer..................	193	7,74	10,2

J'ai pris pour la conductibilité électrique le chiffre de M. Wiedemann, 73,3; sa loi de la proportionnalité des deux coefficients de conductibilité se vérifie assez bien par mes résultats, comme on peut en juger par les rapports de mes nombres, qui sont respectivement 17,6, 19,8, 17,1, 19,9, 18,9, en moyenne 18,7; les faibles écarts autour de cette moyenne sont d'autant moins étonnants que mes déterminations ne se rapportent pas à une même température. On doit se rappeler, du reste, que M. Becquerel a trouvé 136 pour la conductibilité électrique du cuivre, M. Lenz 73, M. Riess 66, M. Bust 94, celle de l'argent étant toujours 100.

Mes unités sont : la minute, la ligne de Paris, et la quantité de chaleur capable d'élever de 1° la température d'une ligne cube d'eau (1). Quand j'aurai assujetti tous mes résultats à une discussion d'ensemble, il est possible que les nombres rapportés ci-dessus éprouvent quelques légères modifications.

Pour étudier les substances qui conduisent mal la chaleur, j'ai eu recours à une autre méthode. J'en ai formé des cubes de 5 à 6 pouces de côté, ou des boules du même diamètre. Ces corps ayant été uniformément chauffés, on les

(1) Pour ramener les valeurs ci-dessus aux unités de M. Péclet ou à celles de M. Angstroem, il faut les multiplier par 0,0848 ou par 0,0509 respectivement.

laissait se refroidir à l'air libre; et lorsque ce refroidissement avait duré un certain temps (qui variait entre une demi-heure et une heure entière), on commençait à observer les températures au centre et à la surface, au moyen des sondes thermo-électriques dont il a déjà été question. Leur influence sur la marche des températures peut toujours être appréciée par le calcul. J'ai obtenu de cette manière les valeurs suivantes du rapport $\frac{k}{cD}$, k étant la conductibilité calorifique, c la chaleur spécifique, et D la densité.

Substances.	$\frac{k}{c.D}$.
Houille..............	1,37
Soufre fondu..........	1,68
Glace................	13,5
Neige................	4,2
Terreau congelé.......	10,8
Grès.................	16,0

Pour la houille, on peut supposer $cD = 0,26$, ce qui donnerait $k = 0,35$ pour cette matière; et sa conductibilité électrique serait 0,02, s'il était démontré que la loi de M. Wiedemann est générale. On a d'ailleurs 0,04 pour le charbon métallique, d'après M. Matthiessen.

Pour le glace, nous avons

$$cD = 0,5,$$

d'où

$$k = 6,7.$$

Les valeurs relatives à la neige et à la terre congelée pourront servir à une théorie future du gel et du dégel de la surface terrestre, qui conduira peut-être à l'explication des glacières de la Sibérie, etc. Les roches présentent des différences assez marquées sous le rapport de la conductibilité calorifique; et il est indispensable de les connaître si l'on

veut se rendre compte du mouvement de la chaleur à l'intérieur du globe. Ainsi, j'ai trouvé $\frac{k}{cD} = 12,9$ dans un granit à gros grains, et $= 7,0$ dans une serpentine de Zoeplitz (Saxe).

La seule difficulté sérieuse qui empêche d'obtenir des résultats parfaitement rigoureux par ce genre d'observations, c'est la variation très-sensible des conductibilités avec la température. Malheureusement la théorie de la chaleur est encore, pour ainsi dire, dans son enfance pour ce qui concerne les lois suivant lesquelles ont lieu ces variations.

RECHERCHES SUR LES ACIDES ANHYDRES;

Par M. Henri GAL,
Ancien élève de l'École Polytechnique.

La découverte des dérivés chlorés de l'acide acétique cristallisable et l'action de la potasse sur ces composés me firent songer à rechercher comment le chlore se comporterait avec les acides anhydres.

Il était naturel de penser que, si dans le composé $\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ on peut remplacer 3 équivalents d'hydrogène par du chlore, dans le composé $\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$ on pourrait opérer la substitution de 6 équivalents de chlore à 6 équivalents d'hydrogène.

Les résultats que m'a fournis cette étude sont tout à fait différents de ceux que je prévoyais, et peut-être sont-ils de nature à modifier les idées établies sur la constitution des acides anhydres.

Action du chlore sur l'acide acétique anhydre.

Si l'on fait passer un courant de chlore parfaitement desséché dans de l'acide acétique anhydre placé dans une cornue munie de son récipient et chauffée au bain-marie à la température de 100°, on recueille dans le récipient, qu'il est important de refroidir, un liquide fumant à l'air, tandis que la cornue renferme une masse cristalline. Pendant toute la durée de l'opération on n'observe pas de dégagement d'acide chlorhydrique.

Si l'on rectifie le liquide qui a distillé, il commence à bouillir à 55° et passe presque en totalité à cette température. La portion bouillant à 55° est énergiquement décomposée par l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique; l'alcool l'attaque aussi vivement, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'éther acétique qui vient surnager la liqueur saturée par le carbonate de soude. Ce composé se comporte donc comme le chlorure d'acétyle : c'est ce que confirme du reste son analyse. En effet la combustion de ce produit au moyen de l'oxyde de cuivre a fourni les résultats suivants :

0gr,411 de matière ont donné, 0,458 d'acide carbonique et 0,147 d'eau.

D'un autre côté 0,382 de substance traités par la chaux et l'azotate d'argent ont donné 0,443 de chlorure d'argent. Ce qui correspond à la composition en centièmes :

C........	30,41
H........	3,98
Cl	45,39

La formule

$$C^4H^3O^2Cl$$

exige :

C^4	30,57
H^3	3,82
Cl	45,23

Les cristaux restés dans la cornue se présentent tantôt sous la forme d'aiguilles, tantôt sous celle de tables ; ils fondent vers 45° et bouillent à 187°. L'analyse leur a assigné la composition de l'acide monochloracétique.

En effet :

$0^{gr},341$ de matière brûlés avec de l'oxyde de cuivre ont donné 0,317 d'acide carbonique et 0,099 d'eau.

$0^{gr},399$ de substance traités par la chaux, puis par l'azotate d'argent, ont donné 0,607 de chlorure d'argent.

Ces nombres conduisent à la composition en centièmes :

C.........	25,3
H	3,3
Cl.........	37,6

La formule

$$C^4H^3O^4Cl$$

exige :

C^4	25,40
H^3	3,20
Cl........	37,53

De ce qui précède il faut donc conclure qu'à la température de 100° le chlore détermine le dédoublement de l'acide acétique anhydre en chlorure d'acétyle et en acide monochloracétique.

L'équation suivante rend parfaitement compte de cette réaction :

$$C^8H^6O^6 + 2Cl = C^4H^3O^2Cl + C^4H^3O^4Cl.$$

Si on écrit la formule de l'acide acétique anhydre

$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$ en la rapportant au type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$, cette réaction devient difficile à traduire en équation, à moins cependant que l'on n'admette que dans l'acide monochloracétique le chlore tient la place de l'hydrogène basique de l'acide acétique cristallisable. Dans cette hypothèse on peut écrire

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2+\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}=\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}+\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\}O^2.$$

On voit par là que le chlore paraît occuper dans l'acide monochloracétique la même place que 1 équivalent d'acétyle occupe dans l'acide acétique anhydre. L'action de l'acide chlorhydrique sur cet anhydride nous fournira aussi un pareil sujet de discussion.

Ce dédoublement de l'acide acétique anhydre fournit un excellent moyen de préparer l'acide monochloracétique. L'acide acétique anhydre s'obtient assez rapidement en faisent réagir le perchlorure de phosphore sur l'acétate de soude fondu. On obtient ainsi un mélange d'oxychlorure de phosphore et de chlorure d'acétyle, qui, distillé sur du nouvel acétate de soude, fournit de l'acide acétique anhydre en assez grande quantité. Cet acide une fois obtenu permet de préparer facilement en quelques heures une centaine de grammes d'acide monochloracétique parfaitement pur, attendu que le chlorure d'acétyle, beaucoup plus volatil, est facilement chassé.

Action du brome sur l'acide acétique anhydre.

Le brome agit sur cet acide anhydre avec plus d'énergie encore que le chlore. Si l'on met dans un matras d'essayeur 2 équivalents de brome pour 1 d'acide anhydre et qu'on agite le mélange, au bout de quelques minutes on observe un échauffement considérable, le liquide entre en ébullition et la décoloration est très-rapide ; il ne se dégage pas

d'acide bromhydrique. La réaction a lieu presque instantanément si l'on échauffe un peu le matras.

En reprenant le contenu des matras et le chauffant à 100° dans un courant d'acide carbonique, on recueille dans le récipient un liquide incolore, répandant à l'air d'épaisses fumées, tandis qu'il reste dans la cornue une masse solide et cristallisée.

La portion qui a distillé bout en grande partie à 81°. Elle est attaquée vivement par l'eau et l'alcool; on obtient dans le premier cas de l'acide bromhydrique et de l'acide acétique, dans le deuxième il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme de l'éther acétique. J'ai analysé le liquide bouillant à 81° et il a présenté la composition du bromure d'acétyle.

Ainsi :

0gr,464 de matière brûlés avec l'oxyde de cuivre ont donné 0,322 d'acide carbonique et 0,097 d'eau.

0gr,388 de substance traités par la chaux, puis par l'azotate d'argent, ont donné 0,594 de bromure d'argent.

Ce qui correspond à la composition en centièmes :

C........	19,39
H........	2,60
Br.......	65,21

La formule

$$C^4H^3O^2Br$$

exige :

C^4......	19,52
H........	2,44
Br.......	65,04

Les cristaux restés dans la cornue ont présenté à l'analyse la composition de l'acide acétique monobromé.

0gr,415 de substance ont donné, par l'oxyde de cuivre, 0,261 d'acide carbonique et 0,082 d'eau.

D'un autre côté :

$0^{gr},375$ de substance, par la chaux et l'azotate d'argent, ont donné 0,511 de bromure d'argent.

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

C........	17,20
H........	2,21
Br.......	58,01

La formule

$$C^4H^3BrO^4$$

exige :

C^4.....	17,27
H^3.......	2,15
Br.......	57,55

On peut obtenir seulement par ce procédé de l'acide monobromacétique; mais lorsqu'on ne tient pas à recueillir le bromure d'acétyle, il suffit de mettre le produit de la réaction du brome sur l'acide acétique anhydre dans une capsule et de l'évaporer au bain-marie; au bout de peu de temps on retire la capsule et la partie restante se prend en une masse parfaitement blanche et présentant parfois de beaux cristaux.

Je me suis servi de l'acide ainsi obtenu pour faire diverses expériences, pouvant servir à démontrer que ce corps est bien de l'acide monobromacétique.

Si l'on introduit 139 parties de ces cristaux pour 160 de brome dans des tubes que l'on ferme à la lampe et que l'on chauffe ceux-ci à la température de 140°, le brome disparaît peu à peu et au bout de trente heures environ la décoloration est complète. Lorsque l'on brise la pointe du tube, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance. Si l'on place alors le contenu des tubes dans une cornue chauffée à 100° et si l'on y fait passer un courant d'acide carbonique sec (pour chasser, HBr) on obtient finalement un li-

quide jaunâtre, épais, présentant tous les caractères physiques de l'acide dibromacétique découvert par MM. Perkin et Duppa. Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},333$ de substance brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,132 d'acide carbonique et 0,031 d'eau.

$0^{gr},432$ de substance traités par la chaux et l'azotate d'argent ont donné 0,740 de bromure d'argent.

Ce qui correspond à la composition en centièmes :

C........	10,85
H........	1,08
Br	73,50

La formule

$$C^4H^2Br^2O^4$$

exige :

C^4........	11,01
H^2.......	0,92
Br^2.......	73,39

J'ai fait encore réagir ces cristaux sur de l'alcool. J'ai enfermé le mélange dans des tubes scellés à la lampe et j'ai chauffé pendant quelques heures au bain-marie; j'ai repris alors le contenu des tubes et je l'ai saturé par du carbonate de soude : il s'est précipité un liquide plus lourd que l'eau, d'une odeur très-irritante, provoquant le larmoiement. Si on le sépare de l'eau au moyen d'une pipette et qu'on le distille après l'avoir agité avec du chlorure de calcium fondu, on reconnaît qu'il bout régulièrement à 159°; l'analyse lui assigne la formule de l'éther monobromacétique.

Ainsi :

$0^{gr},311$ de matière brulés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,325 d'acide carbonique et 0,149 d'eau.

$0^{gr},275$ de matière ont donné, par la chaux et l'azotate d'argent, 0,311 de bromure d'argent.

Ce qui conduit à la composition en centièmes :

C.	28,51
H.	4,33
Br.	48,22

La formule

$$C^8H^7O^4Br$$

exige :

C^8.	28,51
H^7.	4,19
Br.	47,74

Le brome détermine donc dans l'acide acétique anhydre le même dédoublement que le chlore; la réaction peut être représentée par la formule

$$C^8H^6O^6 + 2Br = C^4H^3BrO^4 + C^4H^3O^2Br.$$

Action de l'iode sur l'acide acétique anhydre.

Avec l'iode je n'ai pas obtenu une réaction semblable : si l'on chauffe de l'acide acétique anhydre avec de l'iode à une température inférieure à 200°, il n'y a pas d'action, et si l'on dépasse cette température, on obtient un mélange d'acide iodhydrique et de charbon. Pour faire ces expériences, il faut que le tube soit chauffé dans toute sa longueur, sans quoi l'iode se volatilisant vient se condenser à la partie froide du tube et n'est par conséquent plus en contact avec l'acide.

De ces expériences on peut, par analogie, conclure que le chlore et le brome détermineraient des dédoublements semblables dans les acides anhydres de la même série, tels que les acides butyrique, valérique, pélargonique anhydres.

Action du chlore et du brome sur l'acide benzoïque anhydre.

J'ai cru devoir rechercher encore quelle serait l'action de ces corps sur les anhydrides, des acides aromatiques, tels que les acides benzoïque, cuminique, cinnamique. J'ai choisi l'acide benzoïque anhydre pour sujet de mes expériences.

Si l'on place ce corps dans des flacons remplis de chlore et qu'on expose ceux-ci au soleil, on reconnaît que la couleur de ce gaz disparaît; si l'on veut alors enlever le bouchon, on éprouve à le soulever une difficulté qui est due au vide formé à l'intérieur : ce qui prouve évidemment que le chlore á été absorbé sans être remplacé par de l'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction présente l'odeur caractéristique du chlorure de benzoïle, et si l'on veut distiller le contenu des flacons, l'ébullition commence à 194°; mais la température s'élève avec tant de rapidité, qu'il m'a été impossible de songer à user de ce moyen pour séparer le chlorure de benzoïle de l'acide monochlorobenzoïque qui se sont probablement formés. Cependant j'ai pu vérifier sur les premières gouttes recueillies tous les caractères du chlorure de benzoïle. Avec l'eau j'ai obtenu de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque, avec l'alcool de l'acide chlorhydrique et de l'éther benzoïque.

La décomposition qu'éprouve par la chaleur la substance placée dans la cornue me porte également à croire que le chlorure de benzoïle et l'acide monochlorobenzoïque formés se trouvant au soleil en présence d'un excès de chlore donnent naissance à de nouveaux dérivés plus riches en chlore.

J'ai encore reconnu que si l'on chauffe à la température de 150°, dans des tubes scellés à la lampe, 2 équivalents de brome pour 1 équivalent d'acide benzoïque anhydre, le

brome est entièrement absorbé et le contenu des tubes présente l'odeur du bromure de benzoïle ; mais il ne m'a pas été possible jusqu'à présent d'opérer d'une manière assez complète la séparation du bromure de benzoïle et de l'acide bromobenzoïque qui ont probablement pris naissance dans cette expérience.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide acétique anhydre.

Les résultats auxquels je suis arrivé dans ces recherches s'éloignent tellement de ceux que l'on pouvait prévoir, qu'il m'a paru nécessaire de leur donner une confirmation expérimentale. Je crois avoir trouvé cette confirmation aussi satisfaisante que possible dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les acides anhydres.

Si l'on place dans une cornue munie de son récipient et chauffée au bain-marie à la température de 100° de l'acide acétique anhydre, et qu'on y fasse passer un courant d'acide chlorhydrique parfaitement desséché, tout le liquide ne tardera pas à passer dans le récipient ; il est bon pour que la réaction soit complète de cohober une ou deux fois la partie distillée.

L'acide chlorhydrique agit du reste sur l'acide acétique anhydre avec peut-être plus de rapidité encore que le chlore.

Si l'on reprend le produit de la réaction et qu'on le rectifie, on reconnaît qu'il entre en ébullition à 55° et que la température s'élève avec lenteur jusqu'à 120° où elle reste stationnaire.

La portion qui passe à cette température n'est autre chose que de l'acide acétique cristallisable ; elle est douée d'une forte odeur acétique et se solidifie dans la glace. Soumise à l'analyse, elle a fourni les résultats suivants :

Par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre,

$0^{gr},378$ de substance ont donné 0,550 d'acide carbonique et 0,231 d'eau.

Ce qui correspond à la composition en centièmes :

C.........	39,8
H.........	6,8

La formule

$$C^4H^4O^4$$

exige :

C^4.........	40,0
H^4.........	6,7

De la partie qui a distillé entre 55° et 120°, on parvient facilement à séparer un liquide fumant à l'air, bouillant à 55° et présentant tous les caractères du chlorure d'acétyle. L'analyse du reste lui a assigné la formule de ce composé :

$0^{gr},299$ de substance ont donné, par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, 0,333 d'acide carbonique et 0,106 d'eau.

D'un autre côté :

$0^{gr},355$ de substance traités par la chaux et l'azotate d'argent ont donné 0,644 de chlorure d'argent.

Ces résultats conduisent à la composition en centièmes :

C........	30,37
H........	3,95
Cl........	44,90

La formule

$$C^4H^3O^2Cl$$

exige :

C^4........	30,57
H^3.......	3,82
Cl........	45,23

L'acide chlorhydrique exerce donc sur les acides anhydres une action tout à fait comparable à celle du chlore et du brome. La formule de la réaction tout à fait semblable aux précédentes peut s'écrire

$$C^8H^6O^6 + HCl = C^4H^3O^2Cl + C^4H^4O^4.$$

Si l'on écrit cette formule en rapportant l'acide acétique anhydre au type eau, elle devient

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

On voit par là que l'hydrogène de l'acide chlorhydrique semble prendre la place de 1 équivalent d'acétyle dans l'acide acétique anhydre pour donner l'acide acétique cristallisable. Il est évident, d'un autre côté, que cet hydrogène va prendre dans l'acide acétique monohydraté la même place que le chlore dans l'acide monochloracétique. Cette expérience confirme donc ce que j'avançais en parlant de l'action du chlore et du brome sur les anhydrides des acides monobasiques.

Je ferai remarquer que ces expériences dans lesquelles le chlore et le brome se comportent de la même manière que le *chlorure d'hydrogène,* sont un nouvel argument en faveur de l'opinion de Gerhardt, qui voulait qu'on considérât ces corps simples comme du chlorure de chlore et du bromure de brome.

Une autre remarque est celle-ci : c'est que les acides anhydres se comportent avec le chlore, le brome et l'acide chlorhydrique comme s'ils étaient formés par la combinaison de deux radicaux. Ainsi l'acide acétique anhydre donnant du chlorure d'acétyle et de l'acide monochloracétique semble résulter de l'union des deux groupements

$$C^4H^3O^2, \quad C^4H^3O^4.$$

Le premier est l'acétyle; quant au second, on pourrait peut-être le considérer comme du chlorure de glycollyle en s'appuyant sur l'action qu'une dissolution bouillante de potasse exerce sur l'acide monochloracétique; on sait que dans ces conditions il se forme du chlorure de potassium et du glycollate de potasse.

J'ai fait ces recherches dans le laboratoire de M. Cahours, à l'École Polytechnique, et sous son inspiration; qu'il me soit permis de lui en témoigner ici ma reconnaissance.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur une nouvelle méthode pour effectuer la substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés organiques; par M. Hugo Müller (1).

MM. Warren de la Rue et Hugo Müller ont essayé, il y a quelques années, d'obtenir des composés iodés en faisant agir le monochlorure et le trichlorure d'iode sur les hydrocarbures contenus dans le naphte de Burmese. Mais ces expériences n'ont pas donné le résultat désiré; il se forme, dans les circonstances qui viennent d'être indiquées, les mêmes composés chlorés que ceux qui prennent naissance par l'action du chlore. La seule différence que l'on observe entre l'action du chlore en présence de l'iode et celle du chlore seul, c'est que dans le premier cas l'action est bien plus énergique que dans le second.

Ayant commencé il y a quelque temps une série d'expériences dans le but de transformer la benzine dans l'alcool

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 41; février 1862.

et dans l'acide correspondants, l'auteur avait eu occasion d'étudier l'action du chlore sur ce carbure d'hydrogène.

Le chlore est absorbé par la benzine; mais à l'abri de la lumière aucune action ne se manifeste, à moins qu'on ne chauffe la benzine jusqu'au point d'ébullition; de l'acide chlorhydrique est ensuite mis en liberté et des dérivés chlorés prennent naissance, mais très-lentement. Dans cette réaction deux séries de composés sont formées, savoir :

$$C^6H^6Cl^2, \quad C^6H^6Cl^4, \quad C^6H^6Cl^6,$$

et

$$C^6H^5Cl, \quad C^6H^4Cl^2, \quad C^6H^3Cl^3.$$

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution saturée d'iode dans la benzine, le gaz est complétement absorbé. La solution, d'abord violette, se colore peu à peu en brun rouge par suite de la formation de monochlorure d'iode, de l'acide chlorhydrique est mis en liberté et des corps chlorés se forment rapidement. De cette manière, l'auteur a obtenu les composés C^6H^5Cl, $C^6H^4Cl^2$, $C^6H^3Cl^3$ et, dans le cas où un excès de chlore a été employé, un magnifique composé cristallin.

C'est une circonstance digne de remarque que l'action du chlore seul sur la benzine fournit principalement des produits formés par l'addition directe du chlore à l'hydrogène carboné, tandis que l'action du chlore en présence de l'iode donne naissance à des produits de substitution et au dégagement d'acide chlorhydrique.

Divers autres produits qui sont attaqués difficilement par le chlore seul, même à la lumière solaire, donnent des produits de substitution lorsqu'on fait agir le chlore en présence de l'iode. C'est ainsi que l'acide benzoïque dissous dans la benzine, avec une certaine quantité d'iode, est facilement attaqué par le chlore avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Le sulfure de carbone dans lequel de l'iode est dissous,

est décomposé par le chlore à la température de son point d'ébullition. Il se forme du chlorure de carbone, du chlorure de soufre et une substance très-volatile possédant une odeur irritante et qui est peut-être le chlorosulfure de carbone que M. Kolbe pense avoir obtenu en exposant le sulfure de carbone à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans de l'acide acétique concentré tenant en dissolution de l'iode, il se forme à froid du trichlorure d'iode, mais l'acide n'est pas attaqué. Mais lorsqu'on maintient celui-ci en ébullition, il se forme de l'acide monochloracétique, même dans l'obscurité, réaction qui sera mise à profit pour la préparation de cet acide. Par l'action prolongée du chlore, on obtient un acide chloré supérieur qui ne se solidifie pas à 0° et qui paraît être l'acide dichloracétique (1).

Il semble que dans cette réaction l'iode n'agisse qu'en condensant et en transportant le chlore, et on peut croire que cet effet est semblable à celui que produit le perchlorure d'antimoine quand il sert à préparer la liqueur des Hollandais par le procédé de M. Wöhler, ou encore quand il décompose le sulfure de carbone en chlorure de carbone et en chlorure de soufre, selon l'observation de M. Hofmann. Seulement le perchlorure d'antimoine paraît agir plus énergiquement que le chlore en présence de l'iode et possède une tendance à former les composés chlorés les plus riches en chlore.

---

(1) Cette substance forme avec l'ammoniaque un corps analogue au chloroforme et qui est peut-être du chlorure de méthylène.

Dans la réaction dont il s'agit, il se forme invariablement une petite quantité d'acide iodacétique, et sa formation paraît être favorisée par un excès d'iode.

On n'a pas constaté, dans la réaction du chlore sur les acides acétique et benzoïque en présence de l'iode, la production des corps remarquables découverts par M. Schützenberger; mais comme ces composés sont détruits à 100°, leur formation dans ces circonstances n'est pas probable.

La benzine ajoutée en petite quantité à du perchlorure d'antimoine est attaquée avec une grande énergie et il se forme immédiatement un dérivé chloré qui cristallise en prismes magnifiques presque insolubles dans l'alcool et inattaquables par une solution alcoolique de potasse.

L'acide succinique mis en contact avec le pentachlorure d'antimoine dégage bientôt de l'acide chlorhydrique, et si l'on fait intervenir la chaleur, il se forme de l'acide chlorosuccinique.

Sur les sulfures des radicaux alcooliques; par M. L. Carius (1).

On peut obtenir facilement les oxysulfures des radicaux d'alcools tribasiques en faisant réagir les oxychlorures correspondants sur le sulfhydrate de potassium.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta^2\\ Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\ H^2\end{matrix}}_{\text{Monochlorhydrine.}} + S\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right. = \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta^2\\ S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^3H^5\\ H^3\end{matrix}}_{\text{Monosulfhydrate de glycéryle.}} + ClK,$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^3H^5\\ H\end{matrix}}_{\text{Dichlorhydrine.}} + 2\left[S\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right.\right] = \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta\\ S^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^3H^5\\ H^3\end{matrix}}_{\text{Disulfhydrate de glycéryle.}} + 2ClK$$

La monochlorhydrine $\left.\begin{matrix}\Theta^2\\ Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^3H^5\\ H^2\end{matrix}$ réagit rapidement, surtout à chaud, sur une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium; il se sépare du chlorure de potassium et la liqueur filtrée laisse, après la distillation de l'alcool, du monosulfhydrate de glycérine presque pur. On lave ce produit avec une solution saturée de chlorure de sodium et puis avec une petite quantité d'eau pure, et on le dessèche au bain-marie.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 71 (nouvelle série, t. XLVI); avril 1862.

On prépare de la même manière le disulfhydrate de glycérine en employant la dichlorhydrine. La dichlorhydrine a été préparée en faisant réagir le sous-chlorure de soufre sur la glycérine. Cette méthode donne de très-bons résultats : on ajoute le sous-chlorure de soufre par petites portions à la glycérine, qui est contenue dans un ballon auquel se trouve adapté un refrigérant ascendant; on chauffe au bain-marie, en ayant soin d'agiter le tout de temps en temps, jusqu'à ce que la réaction soit terminée; on laisse ensuite refroidir et on sépare par décantation la liqueur du soufre, qui se solidifie du jour au lendemain. On lave avec de l'eau chargée d'un peu de carbonate de soude, on sèche et on distille avec un thermomètre. On obtient ainsi de la dichlorhydrine pure, possédant toutes les propriétés indiquées par M. Berthelot. Seulement on n'a jamais observé que la dichlorhydrine pût former une émulsion avec l'eau.

Lorsqu'on chauffe la dichlorhydrine avec 2 molécules de sulfhydrate de potassium en solution alcoolique, du chlorure de potassium se sépare immédiatement, en même temps que la liqueur entre en ébullition. Après le refroidissement elle est filtrée, puis distillée au bain-marie; le résidu est lavé à plusieurs reprises avec une petite quantité d'eau, puis séché sous la machine pneumatique.

Le monosulfhydrate de glycérine et le disulfhydrate de glycérine constituent tous deux des liquides oléagineux d'une odeur faible, analogue à celle du mercaptan. Ils sont assez solubles dans l'eau et sont séparés de ces solutions par le chlorure de sodium. On ne peut pas les distiller sans les décomposer.

L'oxyde de mercure réagit sur le disulfhydrate de glycérine avec formation d'une substance blanche friable, qui se dissout difficilement dans tous les véhicules, et qui renferme $\begin{matrix}\Theta \\ S^2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}C^3H^5 \\ Hg^2, H\end{matrix}$.

Les sulfhydrates des radicaux alcooliques mono-équivalents (monatomiques) donnent, lorsqu'on les oxyde par l'acide nitrique, des éthers acides monobasiques de l'acide sulfureux :

$$\mathrm{S}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{O^3} = \underbrace{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SO}\\ \mathrm{C^2H^5.H}\end{matrix}\right.}_{\text{Acide éthylsulfureux.}}$$

Les disulfacides de MM. Buckton et Hofmann sont complétement analogues à l'acide éthylsulfureux, lorsqu'on les considère comme des éthers de l'acide sulfureux. M. Buff a déjà montré que le sulfocyanure d'éthylène donne de l'acide disulfétholique lorsqu'on l'oxyde par l'acide nitrique. Le même acide disulfétholique se formera probablement par l'oxydation du disulfhydrate d'éthylène :

$$\underbrace{\mathrm{S^2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right.}_{\text{Disulfhydrate d'éthylène.}} + \mathrm{O^6} = \underbrace{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SO}\\ \mathrm{SO}\\ \mathrm{C^2H^4}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right.}_{\text{Acide disulfétholique.}}$$

Il est probable en outre que le trisulfhydrate de glycérine fournirait par l'oxydation un acide tribasique :

$$\underbrace{\mathrm{S^3}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right.}_{\text{Trisulfhydrate de glycéryle.}} + \mathrm{O^9} = \underbrace{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SO}\\ \mathrm{SO}\\ \mathrm{SO}\\ \mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right.}_{\text{Acide tribasique.}}$$

La capacité de saturation ou la basicité de ces acides dé-

pend du nombre des groupes $S\Theta$ et augmente d'une unité pour chacun de ces groupes qui entrent dans la composition de l'acide complexe.

L'acide iséthionique pourra probablement être obtenu par l'oxydation du monosulfhydrate d'éthylène :

$$\underbrace{\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C^2H^4 \\ H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Monosulfhydrate d'éthylène.}} + \Theta^3 = \underbrace{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta \\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta \\ C^2H^4 \\ (H)H\end{matrix}\right.}_{\text{Acide iséthionique mono-basique.}}$$

Les mono- et disulfhydrate de glycérine donneront probablement en s'oxydant un acide monobasique et un acide bibasique :

$$\underbrace{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta \\ C^3H^5 \\ (H^2)H\end{matrix}\right.}_{\text{Acide monobasique.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta \\ S\Theta \\ C^3H^5 \\ (H)H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Acide bibasique.}}$$

Les expériences précédentes ont été faites et seront continuées avec la collaboration de M. Ferrein.

ESSAI SUR LA DÉTENTE ET LA COMPRESSION DES GAZ SANS VARIATION DE CHALEUR;

PAR M. ACHILLE CAZIN,
Agrégé de l'Université, Docteur ès Sciences.

INTRODUCTION.

J'ai pensé que la détente d'un gaz sortant très-rapidement d'un réservoir était un effet assez simple pour être observé avec précision, et qu'on pourrait ainsi fixer une donnée importante pour la théorie thermodynamique et pour l'emploi des gaz dans les machines motrices.

Ce travail comprend deux parties :

Dans la première, on déduit de l'expérience, sans faire aucune hypothèse : 1° la relation qui existe entre la pression et la densité d'un gaz sortant d'un réservoir dans un temps assez court, pour qu'on puisse regarder les parois comme imperméables à la chaleur; 2° l'influence de la température; 3° l'influence de la nature du gaz.

Dans la seconde, on examine la question au point de vue théorique; on compare les diverses hypothèses qui peuvent fournir une explication des faits observés, et on cherche quel rôle ils peuvent jouer dans la théorie thermodynamique.

Je crois pouvoir conclure :

Dans les limites de mes expériences, lorsqu'un gaz change de pression et de densité, sans prendre de grandes vitesses, l'accroissement du logarithme de la pression est proportionnel à l'accroissement du logarithme de la densité; le rapport de ces deux accroissements est indépendant de la température; il présente une relation simple avec la cha-

leur spécifique à pression constante et le coefficient de dilatation.

J'énumérerai rapidement les travaux qui ont, à ma connaissance, quelque rapport avec la question proposée, la discussion à laquelle ils peuvent donner lieu trouvant sa place dans la deuxième partie. Parmi les expériences, les unes offrent des dispositions analogues à celles que j'ai employées, et fournissent des moyens de comparaison ; les autres ne se rattachant qu'indirectement à mon sujet, conduisent à des données importantes pour la théorie.

Depuis longtemps on connaît l'abaissement de température produit dans un récipient où on fait le vide. Cullen, Lambert, Saussure, Dalton, etc., se sont occupés de ce phénomène. Ce dernier a étendu ses recherches à la compression de l'air.

Vers 1806, Gay-Lussac (*Mém. d'Arcueil*) a observé à l'aide de thermomètres les variations de température qui accompagnent le changement de densité, lorsque deux ballons de verre de 12 litres de capacité, dont l'un est vide, l'autre plein de gaz, sont mis en communication. Il avait en vue la chaleur spécifique des gaz. On peut seulement conclure de ses observations l'égalité des variations de température par compression et par dilatation, et la différence de mobilité et de pouvoir conducteur de divers gaz.

Dans la *Mécanique céleste* (liv. XII), Laplace s'appuie sur de nombreuses expériences faites par Gay-Lussac et Welter sur la détente du gaz qui remplit un réservoir, lorsqu'on l'ouvre pendant $\frac{1}{6}$ de seconde à l'aide d'un gros robinet. Je n'ai pu me procurer le détail de ces expériences, dont les résultats ont servi de base dans plusieurs recherches. On les a considérés sous deux points de vue, soit pour calculer le rapport de la chaleur spécifique de l'air sous pression constante à sa chaleur spécifique sous volume constant, soit pour calculer la variation de température qui accompagne une variation brusque du volume du gaz.

Ce mode d'expérience avait été employé pour la première fois par Clément et Desormes, qui présentèrent à l'Institut en 1812, en même temps que Laroche et Bérard, un Mémoire sur la chaleur des gaz et du vide, et sur le zéro de la température absolue. Ce Mémoire a été publié en 1819, dans le *Journal de Physique* de De la Métherie. Ils ont aussi fait quelques observations avec deux réservoirs qu'on pouvait mettre en communication, l'un étant vide, l'autre chauffé par un courant de vapeur d'eau ; mais les idées préconçues de ces physiciens sur le calorique les ont amenés à des conclusions erronées.

M. Joule a observé le premier le fait suivant (*Annales de Chimie et de Physique*, 1851). Deux récipients de cuivre égaux, l'un vide, l'autre plein de gaz à 22 atmosphères, étant plongés tous les deux au milieu de l'eau, on établit la communication, et aucune variation de température ne put être constatée dans cette eau ; si au contraire le gaz du ballon à 22 atmosphères se dégage sous une cloche pleine d'eau, il y a un abaissement notable de température.

M. Regnault a observé le même phénomène (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XXXVI). Il indique en outre que la pression, après l'ouverture du robinet qui sépare les deux réservoirs égaux, est la moitié de la pression initiale et reste invariable, quels que soient les changements de température et les tournoiements intérieurs. Dans le même résumé, on trouve parmi les expériences annoncées un fait très-important, dont il sera question dans la deuxième partie.

MM. Favre et Silbermann ont observé un thermomètre de Bréguet placé au milieu du gaz, dans un cylindre de verre fermé par un piston, (*Annales de Chimie et de Physique,* 1851). On ne saurait tirer quelque conclusion précise des indications de cet appareil.

Enfin MM. Joule et William Thompson ont observé les changements de température qui accompagnent la détente

de l'air, lorsqu'un écoulement permanent est établi par un étroit orifice (*Philosophical Magazine*, 1852, Supplément, et *Annales de Chimie et de Physique*, 1862). Pour cela, ils recevaient l'air sortant, soit dans un tube droit de caoutchouc renfermant un thermomètre, soit dans un tube de cuivre, enroulé en spirale, au milieu d'un vase plein d'eau qui servait de calorimètre.

Les expériences sur la vitesse du son dans les gaz faites par Dulong (*Annales de Chimie et de Physique*, 1829); par Wertheim à diverses températures (mêmes *Annales*, 1848); par Masson (mêmes *Annales*, 1858), doivent être mentionnées. Car le carré du quotient de la vitesse observée dans un gaz par la vitesse calculée d'après la formule de Newton, fournit la même donnée que l'expansion du gaz sous un léger excès de pression, suivie de la fermeture immédiate de l'orifice. On admet généralement que ce rapport est celui des deux chaleurs spécifiques principales du gaz, et qu'il exprime aussi l'unité augmentée de la variation de température résultant d'une variation de volume égale à 0,00367 (*Mécanique céleste*, livre XII; — Poisson, XIVe cahier du *Journal de l'École Polytechnique*, 1807).

Quant aux travaux théoriques, Laplace a résolu le problème qui m'occupe dans la *Mécanique céleste*, en partant de son hypothèse du calorique. Poisson est arrivé à la même loi sans recourir à cette hypothèse (*Annales de Chimie et de Physique*, 1823). La théorie thermodynamique, dont les premières bases ont été établies par Sadi Carnot en 1824, a donné lieu à une nouvelle solution, dont on trouve le développement dans les Mémoires de MM. Clausius (*Annales de Poggendorff*. — *Annales de Chimie et de Physique*, 1852); Reech (*Journal de Liouville*, 1854); Bourget (*Annales de Chimie et de Physique*, 1859). La solution de M. Reech est très-générale et établie sans le secours des hypothèses sur lesquelles on s'appuie habituellement. Récemment M. Resal a publié (*Annales des Mines*, 1861) un

commentaire où sont rassemblées les principales idées modernes. J'aurai besoin, pour l'intelligence de ces solutions, d'exposer les principes fondamentaux de la nouvelle théorie ; c'est ce que j'essayerai de faire dans la deuxième partie. J'aurai alors d'autres ouvrages à indiquer à mesure que l'occasion s'en présentera ; mais, ayant seulement en vue une question particulière, je n'aborderai que subsidiairement cette admirable doctrine de l'équivalence des forces de la nature, dont M. Verdet faisait récemment un tableau si simple et si brillant.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

§ I. — *Principe de la méthode.*

Lorsqu'un gaz sort d'un réservoir en vertu d'un excès de pression, il se détend sans variation de chaleur, si la durée de l'écoulement est assez petite : la pression et le volume sont liés par une équation

$$\psi(v, p) = \psi(v_0, p_0).$$

Cette relation peut être déduite de l'observation immédiate, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la température, et par suite la loi de Gay-Lussac, laquelle est un résultat d'expériences statiques. Si l'on veut recourir à cette loi, on obtiendra la température du gaz en mouvement, à l'aide de cette loi ainsi formulée,

$$\frac{pv}{1 + at} = \frac{p_0 v_0}{1 + at_0}.$$

Mais je pense que la température ainsi calculée n'est qu'une température moyenne : le sens précis de ce mot dépendant d'une théorie sur la nature de la chaleur, il y a avantage à ne pas l'employer, lorsque cela est possible.

On peut prendre pour variable, au lieu du volume v, la densité ρ ou poids de l'unité de volume. Cette variable est réciproque de la précédente.

L'écoulement peut être observé dans deux modes d'expérience :

1° Écoulement dans l'atmosphère.

2° Écoulement dans un second réservoir.

Premier mode. — Considérons deux axes de coordonnées rectangulaires OX, OY (*fig.* 1, *Pl. II*). Prenons les densités ρ_1, ρ_2 pour abscisses et les pressions p_1, p_2 pour ordonnées. Les conditions initiales du gaz contenu dans le réservoir sont représentées par le point A $(p_1\,\rho_1)$. Soit $EF = p_2$ la pression atmosphérique : si la température restait constante, pendant l'écoulement du gaz, les coordonnées suivraient la droite OA d'après la loi de Mariotte et s'arrêteraient au point $B_1(p_2, \rho_2)$. Mais la température s'abaisse, et la densité reste plus grande que OD_1; elle est $OD = \rho_3$ et le point $B(p_2\,\rho_3)$ représente les coordonnées du gaz. Elles ont suivi pendant le mouvement la courbe inconnue ABO.

L'observation immédiate donne les quantités p_1, p_2 et ρ_1. Voyons comment on connaîtra ρ_3. Le réservoir est fermé au moment où le gaz est en B; les parois échauffent le gaz ; la densité ne change pas sensiblement, mais la pression devient $CD = p_3$, que l'on peut observer. La droite B_1F, parallèle à OX, détermine le point B, et par suite ρ_3 est aisé à calculer d'après les données p_1, p_2, p_3 et ρ_1. Or si l'on cherche seulement la forme de la courbe AB, il n'est pas nécessaire d'avoir la valeur absolue de ρ_1.

En effet, supposons AB très-petit; soit H la pression atmosphérique : on aura

$$p_1 = H + h, \quad p_2 = H, \quad p_3 = H + h',$$

$$\frac{AF}{BF} = \frac{h}{h - h'} \times \frac{AE}{OE} \quad \text{ou} \quad \frac{dp_1}{d\rho_1} = \frac{h}{h - h'} \times \frac{p_1}{\rho_1}.$$

Le rapport $\frac{h}{h-h'}$ varie très-peu pour des valeurs peu différentes de h et pour des températures peu différentes. Si l'on pose ce rapport égal à m, on a, pour représenter approximativement la courbe AB, l'équation

$$\frac{dp}{p} = m\,\frac{d\rho}{\rho}$$

qui s'intègre immédiatement et devient

$$(1) \qquad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_3}\right)^m \quad \text{ou} \quad \frac{\mathrm{H}+h}{\mathrm{H}} = \left(\frac{\mathrm{H}+h}{\mathrm{H}+h'}\right)^m,$$

de sorte qu'il n'entre dans l'équation approchée de la courbe AB que le rapport des densités, lequel est celui des pressions observées.

Pour rassembler géométriquement les données d'une expérience p_1, p_2 et p_3, on mènera donc une droite OA quelconque; on prendra les trois ordonnées $\mathrm{AE} = p_1$, $\mathrm{B_1D_1} = p_2$ et $\mathrm{CD} = p_3$. L'intersection de CD avec la droite $\mathrm{B_1F}$ parallèle à OX donnera un point B de la courbe suivie par les coordonnées du gaz. En faisant passer par les points O, B et A une courbe parabolique de la forme

$$(2) \qquad p = \mathrm{A}\rho^m,$$

on pourra regarder l'arc de cette courbe AB comme peu différent de l'arc cherché, si les points A et B sont assez voisins l'un de l'autre.

Cette indétermination de la droite OA revient, dans les calculs, à admettre que, si la densité initiale ρ_1 change, sans que les pressions p_1 et p_2 changent, la valeur de p_3 ne change pas non plus; ou bien encore à supposer que m est indépendant de la valeur absolue de ρ_1, ce qui peut être développé sur la figure.

Supposons deux expériences faites avec les mêmes valeurs

de p_1 et p_2, mais avec des densités différentes OE, OE′; les points A et A′ représentent les états primitifs du gaz dans chaque expérience; les points B et B′ ont été déterminés à l'aide des ordonnées $CD = p_3$ et $C'D' = p'_3$. Les courbes paraboliques OBA, OB′A′ satisferont aux équations

$$\frac{AE}{BD} = \left(\frac{OE}{OD}\right)^m \quad \text{et} \quad \frac{A'E'}{B'D'} = \left(\frac{OE'}{OD'}\right)^{m'}.$$

Si l'on suppose $m = m'$, l'égalité des premiers membres entraînera celle des seconds et par conséquent

$$\frac{OE}{OD} = \frac{OE'}{OD'},$$

d'où

$$\frac{OA}{OC} = \frac{OA'}{OC'}.$$

Donc la droite CC′ sera parallèle à OX et

$$CD = p_3 = C'D' = p'_3.$$

Réciproquement, si on suppose $p_3 = p'_3$, on démontrera que $m = m'$. On verra, dans les expériences qui suivent, que la température n'influe pas sur m entre 0° et 100°, de sorte que la position de la ligne OA est bien indifférente, quand il s'agit d'étudier la forme de la courbe suivie par les coordonnées du gaz en mouvement.

Cela posé, si l'on prend un excès de pression initiale h assez grand, l'expérience donnera encore un point B′ correspondant au point de départ A″; mais la courbe de détente comprise entre A″ et B′ pourra différer notablement d'une courbe parabolique : c'est ce qui pourra être reconnu comme il suit.

Concevons d'une part une courbe parabolique

$$p = A'\rho^{m'}$$

par les points O, B′ et A″. Ses paramètres sont déterminés par l'égalité

$$(3)\qquad \frac{A''E''}{B'D'} = \left(\frac{A''E''}{C''D'}\right)^{m'},$$

d'où

$$A' = \frac{B'D'}{\overline{OD'}^{m'}} \quad \text{et} \quad m' = \frac{\log A''E'' - \log B'D'}{\log A''E'' - \log C''D'}.$$

D'autre part, considérons sur la courbe de détente inconnue un point A′ très-voisin de B′. Le gaz en mouvement en passant de A′ en B′ a suivi une courbe très-voisine de la parabole

$$p = A\rho^m.$$

Les expériences faites entre les pressions A′E′ et B′D′ permettent de calculer m et par suite

$$A = \frac{B'D'}{\overline{OD'}^{m}}.$$

Alors deux cas se présenteront : ou bien $m = m'$: les deux courbes paraboliques se confondent et la loi de la détente est trouvée; ou, au contraire, m diffère de m' : une autre méthode est nécessaire pour construire par points la courbe de détente. Je vais la trouver dans le deuxième mode.

Deuxième mode. — Deux réservoirs de même capacité et à la même température contiennent le même gaz à des pressions différentes : un robinet les sépare. Soient A et A_1 (*fig.* 2) les coordonnées du gaz de chaque réservoir. Si on fait communiquer ces réservoirs très-lentement, de sorte que la température reste constante, les pressions et les densités deviennent égales et le point M représente l'état commun du gaz dans chaque réservoir. Le gaz de l'un a passé de A en M suivant la droite OMA, d'après la loi de Mariotte;

le gaz de l'autre a passé de A_1 en M suivant la droite OA_1M. Donc les points O, A_1, M, A sont en ligne droite.

Si la communication est rapide, le gaz A se refroidit, le gaz A_1 s'échauffe, mais la pression commune est la même que précédemment, à savoir MN. Ce fait a été établi par MM. Regnault et Joule. Je l'ai constaté aussi à l'aide de mon appareil. Le gaz A suit une courbe de détente AB, et le gaz A_1 suit une courbe de compression A_1B_1. On peut connaître par l'observation directe les pressions AE, A_1E_1, et en fermant le robinet de communication au moment précis où la pression devient MN, on aura, lorsque la température initiale sera rétablie par l'effet des parois, les pressions finales CD, C_1D_1. Ces deux ordonnées coupent la droite MB parallèle à OX aux points B et B_1 qui appartiennent respectivement aux courbes de détente et de compression.

De là la construction de la courbe AB par points. Après une première expérience faite entre A et A_1, on ramènera dans l'un des réservoirs le gaz à l'état A, et dans l'autre on établira l'état A_2. Puis on répétera l'expérience comme précédemment. Le gaz A passera évidemment par le point B déjà construit, et s'arrêtera au point B' que déterminent les quatre observations de pression.

Ayant un certain nombre de points de cette manière, on pourra calculer une formule d'interpolation.

On pourra aussi construire par points la courbe de compression; il faudra alors ramener le gaz de l'un des réservoirs à l'état A_2.

On peut craindre que ces expériences, indiquées avec une différence de pression un peu grande, ne donnent pas la courbe que l'on se propose de trouver, car l'influence de l'ouverture doit cesser d'être négligeable; l'effet des parois peut aussi être notable, parce que la durée de l'écoulement croît avec l'excès de pression; et surtout les conditions de

la détente sont modifiées, parce que les molécules du gaz, animées de grandes vitesses lorsqu'elles traversent le robinet, agissent les unes sur les autres et produisent par là un effet mécanique intérieur. La courbe que l'on obtient peut donc être particulière à l'appareil mis en expérience. De là la nécessité d'une méthode d'observation avec de faibles excès de pression, afin que l'on compare ses résultats à ceux de la précédente.

En voici le principe (*fig.* 3) : une première expérience ayant donné les points A et B de la courbe de détente, d'après la règle précédente, avec AF assez petit, on amènera le gaz d'un des réservoirs à l'état B, l'autre se trouvant à une pression inférieure, mais peu différente; et en faisant une deuxième expérience on obtiendra le point B'. Dans une troisième expérience on amènera le gaz de l'un des réservoirs à l'état B', l'autre se trouvant encore à une pression un peu plus faible, et on obtiendra un nouveau point B'', et ainsi de suite. Il est évident que si le gaz était amené dans une seule opération de A en B'', sans d'autres influences que celles qui peuvent s'exercer avec un léger excès de pression, il passerait par les points B, B'.

Il paraît difficile d'amener le gaz de l'un des réservoirs aux états B, B' qui supposent diverses températures; mais l'usage des courbes paraboliques permet de simplifier les expériences.

Soient H et $H + h$ les pressions initiales dans chaque réservoir;

H'' et $H'' + h'$ les pressions finales respectives;

H' la pression commune au moment de la fermeture du robinet.

Concevons une parabole OBA (*fig.* 2) pour la courbe de détente et une autre courbe de même espèce OA_1B_1 pour la courbe de compression; on peut admettre que la valeur de m est la même pour ces deux courbes : il ne peut en résulter d'erreur appréciable dans les calculs nu-

mériques. On a donc

$$\frac{H+h}{H'} = \left(\frac{H+h}{H''+h'}\right)^m \quad \text{et} \quad \frac{H}{H'} = \left(\frac{H}{H''}\right)^m;$$

d'où

$$(4) \quad m = \frac{\log(H+h) - \log H}{\log(H+h) + \log H'' - \log(H''+h') - \log H} = \frac{h}{h-h'}$$

approximativement à cause de la petitesse de h et h' devant H et H″.

On n'a pas besoin de connaître la pression H′ pour calculer m.

Une première expérience est faite de A en B (*fig.* 4) : on calculera m et on construira la courbe parabolique OBA. Une deuxième expérience est faite à partir d'un point A′ voisin de M, et donne une valeur m' correspondant à la courbe OB′A′. On mènera la parallèle A′A″ à OX, et on construira une parabole de l'espèce m' par le point A″, où cette parallèle rencontre la première parabole OBA; on obtiendra ainsi un point B″, très-peu distant de celui qu'eût donné une expérience faite à partir du point B.

Cette méthode très-générale ne peut donner de résultats satisfaisants que si l'on opère entre des pressions extrêmes très-écartées. Il faut partir d'une pression initiale AE de plusieurs atmosphères, pour avoir une suite de points, dont la loi de continuité ne soit pas masquée par les erreurs d'observation. Le but du présent travail n'est pas de l'appliquer avec tout le développement d'appareils qu'elle exige. Je me suis contenté de chercher la valeur de m, pour la même valeur assez petite de h à diverses pressions, comprises entre 0 millimètre et 1000 millimètres, afin de donner une idée de la grandeur des variations possibles de ce coefficient.

Je crois en effet qu'on peut appeler le rapport

$$m = \frac{\left(\frac{dp}{p}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)}$$

le coefficient de détente ou de compression du gaz. Si ce coefficient est une certaine fonction $f(p, \rho)$, on aurait

$$\frac{dp}{d\rho} = \frac{p}{\rho} f(p, \rho)$$

pour l'équation de la courbe chrerchée.

De cette discussion résultent trois sortes d'expériences à faire :

1° D'après le premier mode, en variant l'excès de pression initiale;

2° D'après le second mode, en laissant la pression constante dans l'un des réservoirs et variable dans l'autre;

3° D'après le second mode encore, en laissant constante et très-petite la différence de pression dans les deux réservoirs.

§ II. — *Examen des conditions auxquelles les expériences doivent satisfaire.*

Les données de l'observation sont: dans le premier mode, H la pression atmosphérique, $H + h$ la pression initiale du gaz contenu dans le réservoir, $H + h'$ la pression finale de ce gaz; dans le deuxième mode, H la pression initiale dans l'un des réservoirs, $H + h$ la pression initiale dans l'autre, H'' la pression finale dans le premier, $H'' + h'$ la pression finale dans le second.

1° Les parois du réservoir ne sont pas imperméables à la chaleur. De là une influence tenant à la nature des parois, à la durée de l'expansion. On atténue cette cause d'erreur

en employant de grands réservoirs et un large robinet. Le ballon de Clément et Désormes avait 28 litres de capacité, le robinet avait 14 millimètres de diamètre; le ballon de Masson était de 39 litres. J'ai opéré avec des bonbonnes de verre de 60 litres et avec un cylindre de zinc de 30 litres, l'ouverture du robinet ayant 4 centimètres de diamètre.

2° La pression atmosphérique change notablement pendant la durée d'une observation. On évite une seconde lecture du baromètre, en mesurant la pression du gaz intérieur à l'aide d'un manomètre en U, dont l'une des branches communique avec le réservoir à gaz, et l'autre avec un réservoir s'ouvrant à volonté dans l'atmosphère, de sorte qu'en le fermant après l'observation du baromètre, on n'a plus à s'occuper des variations de l'atmosphère. Si on voulait faire des expériences à de grandes pressions, on pourrait comprimer de l'air dans ce réservoir. Je l'appellerai *réservoir atmosphérique*.

3° La température des parois n'est pas invariable; il peut en résulter deux sortes d'erreurs :

Dans les données d'une seule expérience;

Dans la comparaison de plusieurs expériences.

On rend cette variation très-lente, en plaçant les réservoirs dans de grandes caisses pleines de sciure de bois. J'ai toujours observé plusieurs thermomètres très-sensibles, disséminés dans les caisses, et je me suis assuré que pendant un jour entier la température ne variait que de quelques dixièmes de degré. Dans le premier mode d'expérience, on ne peut se mettre à l'abri de cette légère variation que par une petite correction facile; j'ai négligé cette correction, comme trop peu importante. Dans le second mode, les deux réservoirs sont dans des caisses séparées, et à la variabilité de température de chaque réservoir vient se joindre l'inégalité de température des deux caisses. On peut remédier à cela, en renversant après chaque expérience le sens de l'écoulement. Comme les variations de

température sont à peu près les mêmes dans les deux observations inverses, elles influent en sens contraire sur la valeur de h', et la moyenne des deux valeurs est sensiblement la même que si la température était restée invariable.

Quant à la comparaison de plusieurs expériences faites à diverses températures peu éloignées, comme on ne considère que des rapports de pression, on peut ne pas y avoir égard. Ainsi on n'a pas besoin de réduire à zéro le baromètre et le manomètre, lesquels sont assez voisins pour que leurs températures soient égales. D'autre part, la loi de la détente ne saurait changer notablement pour une variation de quelques degrés dans la température, et la suite des expériences m'a même montré que la loi ne changeait pas jusqu'à 100°.

4° La durée de l'ouverture du robinet exerce une influence considérable sur la valeur de h'. Si elle est trop petite, le gaz ne s'écoule pas complétement; la valeur finale de h' est trop grande. Si elle est trop grande, l'échauffement produit par les parois fait sortir un peu de gaz, après que l'équilibre de pression est établi de part et d'autre de l'ouverture; la valeur finale de h' est trop faible.

Je n'avais pas songé d'abord à d'autre effet, et mes premières expériences semblaient conformes à cette manière de voir, sauf quelques-unes que je regardais comme mal faites. Mais l'étude de l'acide carbonique mit en évidence un fait curieux, que je retrouvai dans les précédentes expériences, jusqu'alors mises de côté, et que j'ai toujours observé dans la suite. La durée de l'écoulement de ce gaz étant plus grande, à cause de sa densité, que celle des gaz précédemment étudiés, tandis que la plupart des expériences antérieures avaient été faites avec des durées d'ouverture trop grandes, ces mêmes durées se trouvaient convenables avec l'acide carbonique.

Voici en quoi consiste ce fait, qui n'a pas encore été observé, je crois. Quand un gaz sort d'un réservoir pour

passer soit dans l'atmosphère, soit dans un second réservoir, il atteint la pression nécessaire à la cessation de l'écoulement avec une vitesse acquise, qui produit une oscillation de part et d'autre de l'orifice. L'amplitude de ces oscillations décroît très-rapidement jusqu'à ce que la pression soit la même de part et d'autre.

Il suit de là que, si le gaz sort par un robinet qui s'ouvre, puis se ferme dans un temps convenable, on peut trouver dans le réservoir, après l'opération, des quantités de gaz tantôt plus petites, tantôt plus grandes, suivant la phase d'oscillation au moment de la fermeture. Par suite les valeurs observées de h' sont elles-mêmes tantôt plus petites, tantôt plus grandes. Cette observation est fondamentale dans l'emploi de la méthode proposée : elle montre combien d'incertitudes affectent les expériences de Clément et Désormes, de Gay-Lussac et Welter, et en dernier lieu de Masson. J'espère résoudre ces difficultés.

Supposons un assez grand nombre d'expériences faites avec la même valeur initiale de h et des durées d'ouverture différentes. Cette série d'expériences est représentée par une courbe (*fig.* 5), en prenant pour abscisses les durées d'ouverture et pour ordonnées les valeurs de $\frac{h'}{h}$. Il est évident que cette courbe ne représente pas une même fonction. Elle se compose de deux branches : l'une AB, représentant les expériences faites avec une durée d'ouverture inférieure à OE, qui est celle de l'écoulement complet ; l'autre BC, représentant les expériences faites avec une durée supérieure. Dans celle-ci, la décroissance de l'ordonnée est très-lente : elle dépend de l'action des parois, de la conductibilité du gaz, de sa mobilité. Dans celle-là, ce sont d'autres causes qui font varier l'ordonnée. Si le phénomène d'oscillation dont il a été question ne se manifeste pas, l'ordonnée décroîtra très-vite depuis OD $=$ 1 jusqu'à BE. C'est ce qui arrive lorsqu'on opère avec un excès de pression h

assez grand; mais il est difficile d'obtenir par expérience des ordonnées supérieures à une certaine limite AF, dépendant de la limite de durée OF que l'appareil ne permet pas de dépasser. Lorsque l'excès de pression h est assez petit, la branche AB offre des sinuosités avant le point B (*fig.* 6). C'est ce point d'intersection de deux branches très-distinctes qu'il faut déterminer avec le plus de soin; ce sont les données de l'expérience correspondante qu'il convient d'employer. J'appellerai écoulement *complet*, celui qui est représenté par ce point. Il est aisé, à l'inspection de la courbe tracée avec un grand nombre d'expériences, de reconnaître entre quels points m, n se trouve le point cherché. Par conséquent $\frac{h'}{h}$ sera obtenue avec une approximation connue.

Il faut donc mesurer la durée de l'ouverture. Pour cela le robinet porte un crayon parallèle à l'axe de la clef. Pendant une rotation d'un demi-tour, ce crayon trace une courbe sur une bande de papier sans fin animée d'un mouvement de translation connu.

Soient AB, CD (*fig.* 7) les droites que trace le crayon, quand le robinet est aux limites d'ouverture et de fermeture. Soit EF l'arc de cercle tracé quand le robinet se meut seul, le papier étant immobile; le centre O de ce cercle est la projection de l'axe de la clef sur la bande de papier. La courbe tracée pendant les deux mouvements simultanés est EG. Il suffit de connaître le temps employé par un point du papier à parcourir la droite FG.

Je dois faire remarquer que le mouvement oscillatoire dont il vient d'être parlé, n'est pas un obstacle à l'emploi de la méthode générale proposée pour la recherche des courbes de détente.

Le gaz qui s'écoule en vertu d'un léger excès de pression, au lieu de suivre AB, comme il a été supposé précédemment (*fig.* 1), oscille de chaque côté du point B, mais sans

quitter cette courbe, et s'arrête finalement en ce point B; le résultat est sensiblement le même que si l'oscillation n'existait pas.

Comparaison des deux modes. — Un inconvénient du premier mode, quand *h* est assez faible, consiste dans la rentrée de l'air extérieur pendant la période d'oscillation.

Un autre inconvénient du même mode est la nécessité de renouveler le gaz après chaque expérience, pour produire l'excès de pression initiale.

Dans le deuxième mode, ces deux inconvénients sont évités. Avec la même quantité de gaz, on peut répéter un grand nombre d'expériences.

§ III. — *Description des appareils et des opérations.*

Expériences faites d'après le premier mode à la température ordinaire. — Le réservoir à gaz est une bonbonne de verre B de 60 litres de capacité (*fig.* 16), dont le col est mastiqué dans une douille de cuivre, portant un pas de vis, de sorte que l'ouverture a un diamètre supérieur à 4 centimètres. Un gros robinet de cuivre est vissé sur cette douille et est fixé solidement dans une position telle, que l'axe de la clef et celui du canal de sortie soient horizontaux. Le diamètre du canal creusé dans la clef est de 4 centimètres. La clef du robinet est mise en mouvement à l'aide d'un engrenage K formé d'un pignon et d'une roue dentée, de sorte qu'on exécute une demi-révolution à l'aide d'un petit déplacement de la manivelle. Cette disposition m'a permis d'opérer des ouvertures dont la durée n'était que de $0^s,03$. La rotation de la clef est limitée par deux arrêts, afin qu'un demi-tour soit exactement effectué quand on appuie fortement sur la manivelle. La bande de papier sans fin L, sur laquelle le crayon F, adapté à la clef parallèlement à son axe, inscrit la durée de l'ouverture, est divisée en millimètres et s'enroule sur deux rouleaux de bois, dont les axes sont placés

horizontalement dans un plan perpendiculaire à l'axe de la clef. L'un de ces rouleaux est mis en mouvement par un treuil (voyez le détail sur la *fig.* 17) sur lequel s'enroule une corde tendue par un poids : l'autre porte un moulinet pour régulariser le mouvement par la résistance de l'air. Cette bande de papier faisait environ deux tours par seconde. On la renouvelait, quand les courbes tracées par le crayon devenaient assez nombreuses pour être difficiles à distinguer. De chaque côté de la clef, sur le canal de sortie, sont soudés des tuyaux de cuivre à trois branches G et H. Dans les expériences actuelles le tuyau H est inutile. Le tuyau G fait communiquer le réservoir B d'une part avec l'extérieur (atmosphère, machine pneumatique, gazomètre, pompe foulante) ; de l'autre avec le manomètre E. Ce dernier est formé d'un tube en U de 1 centimètre environ de diamètre contenant soit de l'acide sulfurique, soit du mercure. Ses deux branches communiquent à l'aide de tubes de plomb capillaires et de collets à vis avec le réservoir B et avec le réservoir atmosphérique C. Les petits robinets R et R′ interceptent à volonté ces communications. Les robinets R″ et R‴ servent à fermer les réservoirs. Ces réservoirs sont placés dans une grande caisse, au milieu d'une épaisse couche de sciure de bois, et tout l'ensemble est solidement établi sur une forte table de chêne. Enfin un cathétomètre, pour observer le manomètre D, quelques thermomètres dans la caisse et un baromètre de Fortin complètent l'appareil. Ce dernier instrument a été comparé par M. Renou, qui a bien voulu me prêter, en cette occasion, son bienveillant concours.

Voici maintenant en quoi consiste une opération :

Le réservoir B est desséché et rempli de gaz sec. La pompe foulante puise une certaine quantité de gaz sec dans le gazomètre ou dans l'atmosphère si l'on opère sur l'air et le refoule lentement dans le tuyau G dans l'appareil, pour produire l'excès de pression initiale h. Le réservoir atmo-

sphérique C est ouvert. On remonte le poids qui doit déterminer le mouvement de la bande de papier. Un quart d'heure après, on mesure avec le cathétomètre l'excès h. On met en mouvement la bande de papier et on compte combien elle fait de tours en 60 secondes; un trait noir permet de compter facilemeut. On manœuvre le gros robinet. On observe le baromètre et on ferme le réservoir atmosphérique. On met un numéro d'ordre sur la courbe tracée par le crayon. Un quart d'heure après l'ouverture, on mesure avec le cathétomètre l'excès de pression finale h'. On répète cette mesure quelque temps après, en ayant soin de suivre la variation du niveau, qui souvent passe par un maximum; alors on mesure ce maximum. Soient L la longueur de la bande de papier, l la longueur parcourue verticalement par le crayon, N le nombre de tours de la bande pendant t secondes; la durée de l'ouverture est en secondes

$$\theta = \frac{t}{N} \times \frac{l}{L}.$$

Enfin les thermomètres sont observés à diverses époques du jour, pour faire connaître la marche générale de la température de la caisse.

Expériences faites d'après le premier mode à 100°. — L'appareil ne diffère du précédent que par le réservoir B (*fig.* 17). J'ai employé un cylindre de zinc très-fort, à double enveloppe, consolidé intérieurement par des cercles de fer pour qu'on pût y faire le vide, et ayant une capacité de 30 litres. Les observations ont été faites d'abord sur l'air. Pour opérer à la température ordinaire, on fait couler de l'eau froide dans la double enveloppe. Pour opérer à 100°, on fait passer un courant de vapeur d'eau qui peut être maintenu régulier pendant plusieurs heures avec la disposition suivante. La vapeur arrive de la chaudière M par un large tuyau de plomb; elle sort de l'enceinte par le tuyau

de plomb N, qui débouche dans un cylindre vertical refroidi OO. Le réservoir Q fournit un courant d'eau froide, pour condenser la vapeur ; l'eau condensée rentre à la chaudière par le tube P. La chaudière était en fer-blanc, d'une contenance de 20 litres. Un tube de verre vertical S, passant dans le même bouchon que le tuyau de sortie, servait à régler le feu par la position du niveau de l'eau. Cette opération est très-facile quand on peut employer le gaz à éclairage. La manipulation est d'ailleurs celle des précédentes expériences.

L'appareil ainsi disposé peut servir à observer la détente des vapeurs non saturées. Il suffit que la température de l'enveloppe soit supérieure à celle de l'ébullition du liquide à l'air libre. Voici la manière de conduire une expérience à laquelle je me suis arrêté après quelques tâtonnements.

Le cylindre étant échauffé, on fait le vide dans le réservoir; puis on adapte au tuyau G, à l'aide d'un tube de caoutchouc, un petit ballon contenant le liquide. En ouvrant un peu le robinet du tuyau G, on fait passer les vapeurs du liquide dans l'appareil. On ferme le robinet dès que la pression intérieure atteint celle de l'atmosphère. Il faut avoir soin de fermer le robinet du manomètre pendant cette opération, pour y laisser de l'air à la pression ordinaire.

Quand on ouvre ce robinet après le remplissage du réservoir, cet air reste stagnant au-dessus du mercure, à cause de la capillarité du tube de communication, et la vapeur ne vient pas s'y condenser. Il est aisé d'établir un léger excès de pression intérieure à chaque expérience, soit en chauffant modérément le ballon qui contient le liquide, soit en insufflant une petite quantité du liquide par le tuyau G à l'aide d'une pipette et d'un tube de caoutchouc; cela dépend de sa nature. Je n'ai d'ailleurs expérimenté que sur l'éther ordinaire, à cause du peu de solidité de mon réservoir dont les soudures ont souvent fait défaut, le zinc

ne pouvant subir de fortes variations de pression et de température sans se déformer.

Dans toute cette suite d'expériences, la chaudière et le réfrigérant étaient établis en dehors de la salle où se trouvait installé le réservoir. Cette précaution, indispensable pour la constance de la température, mettait à l'abri de tout danger dans la manipulation de l'éther.

Expériences faites d'après le deuxième mode à la température ordinaire. — Il suffit d'ajouter à l'appareil décrit pour la première suite d'expériences un second réservoir de verre A (*fig.* 16), enveloppé de sciure de bois, et un second manomètre D, communiquant d'une part avec le tuyau H et de l'autre avec le tuyau G. Je l'appellerai *manomètre différentiel*, l'autre étant le *manomètre atmosphérique*.

C'est avec cette disposition que j'ai expérimenté sur les gaz. Je remplissais successivement chaque réservoir, en tenant fermés le gros robinet et les robinets R et R_1. Comme il fallait plus d'une heure pour remplir les deux réservoirs quand ils communiquaient entre eux, j'ai préféré ce mode pour diminuer la durée du remplissage et pour éviter ainsi la rentrée de l'air par les jointures nombreuses et difficilement parfaites du gazomètre et des tubes dessiccateurs. Pour noyer l'air qui restait dans les réservoirs, quand on avait fait jouer la machine pneumatique, on faisait une seconde fois le vide après un premier remplissage. Les gaz peu solubles dans l'eau étaient renfermés dans un gazomètre à eau. Mais pour le gaz ammoniac et l'acide sulfureux, j'ai eu recours au procédé suivant : je commençais par gonfler rapidement avec le gaz un ballon de baudruche de 60 litres; puis, adaptant ce ballon à l'un des réservoirs vides, j'introduisais le gaz en quelques minutes. Cette manipulation est très-aisée et l'endosmose est beaucoup moins nuisible à la pureté du gaz que l'imparfaite fermeture de plusieurs appareils de préparation adaptés directement au réservoir vide.

En outre on procèdeplus rapidement et plus régulièrement. Lorsque les deux réservoirs étaient remplis, on analysait le gaz au commencement et à la fin des expériences.

Pour produire l'excès initial de pression h, soit dans l'un des réservoirs, soit dans l'autre à volonté, on interposait entre les tuyaux G et H une pompe à gaz sans soupapes, afin de changer le sens de l'écoulement par une simple manœuvre de robinets.

Chaque expérience est d'ailleurs dirigée comme précédemment; seulement on observe avec le cathétomètre les deux manomètres simultanément.

Ces observations sont susceptibles d'une vérification. En égalant les poids de gaz calculés au commencement et à la fin de chaque expérience, on a

$$A p + B p_1 = A p' + B p'_1,$$

A étant la capacité du ballon de droite, B celle du ballon de gauche, p et p_1 les pressions dans chacun de ces réservoirs avant la manœuvre du robinet, p' et p'_1 les pressions après cette manœuvre.

D'où l'on déduit

$$\frac{B}{A} = \frac{p' - p}{p_1 - p'_1};$$

par conséquent, il n'entre pas dans ce rapport la hauteur barométrique. Dans mon appareil pour les gaz, $\frac{B}{A} = 1,06$ d'après un jaugeage direct.

Outre cette vérification particulière à chaque expérience, je me suis toujours assuré de la fermeture exacte des appareils, en observant la pression intérieure plusieurs heures et quelquefois plusieurs jours après une première observation.

§ IV. — *Résultats des expériences.*

J'ai classé mes expériences en trois groupes. Chaque groupe comprend plusieurs séries. Chaque série comprend

des expériences faites dans les mêmes conditions de température et de pression, mais avec des durées d'ouverture différentes; elle est représentée par un tableau numérique, et par une courbe ayant pour abscisses les durées d'ouverture et pour ordonnées les valeurs de $\frac{h'}{h}$ [*Pl. III* (1)].

Le premier groupe contient les expériences faites sur l'air à la température ordinaire, conformément aux trois principes établis au § Ier.

Le deuxième groupe contient les expériences faites sur l'air à 100°.

Le troisième groupe contient les expériences faites sur l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, le protoxyde d'azote, le bicarbure d'hydrogène, l'acide sulfureux, le gaz ammoniac, la vapeur d'éther non saturée.

Préliminaires. — Les expériences préalables, ayant pour but de me familiariser avec les appareils et de fixer le choix des dispositions à prendre, ont été effectuées du mois de juin au mois de septembre 1860. J'employais comme réservoirs une bonbonne de verre de 40 litres et une autre de grès de même capacité. Chacune d'elles était munie d'un robinet semblable au robinet inférieur de l'eudiomètre à eau, avec une ouverture de 17 millimètres de diamètre. Chacune des branches du manomètre communiquait avec un de ces réservoirs, de sorte qu'on pouvait à volonté prendre l'un d'eux pour réservoir à gaz, et l'autre pour réservoir atmosphérique. Je n'ai pu constater aucune différence entre les résultats, ce qui montre que *l'influence de la nature du vase est négligeable.* Le mouvement du robinet se composait d'un quart de tour dans un sens pour ouvrir, et d'un quart de tour en sens inverse pour fermer. La manœuvre ne pouvait durer moins de $0^s,5$.

---

(1) Pour toutes les courbes indiquées, *voir* la *Pl. III*.

J'ai fait soixante-dix expériences sur l'air, avec des durées d'ouverture variant de $0^s,5$ à 1 seconde, $\frac{h'}{h}$ a varié de 0,2921 à 0,2659.

J'ai fait aussi dix-sept expériences sur l'acide carbonique, $\frac{h'}{h}$ variait de 0,2334 à 0,2325.

Les expériences définitives n'ont pas été faites dès le commencement avec l'engrenage; le robinet était manœuvré avec une poignée en bois, et je ne pouvais guère obtenir une durée d'ouverture inférieure à $0^s,3$. Je songeai alors à augmenter la durée de l'écoulement en adaptant au robinet un diaphragme de dimensions variables. A cet effet, je vissais sur l'ouverture du gros robinet une pièce formée de deux plaques de cuivre glissant dans deux rainures, l'une au-dessous de l'autre, de manière à former un orifice carré, comme le représente la *fig.* 8.

Les résultats obtenus ainsi paraissent indépendants de la forme de l'orifice, pourvu qu'il ne soit pas trop petit.

Approximation des expériences. — Les principales données de l'observation sont la durée de l'ouverture et le rapport $\frac{h'}{h}$, à l'aide desquelles sont construites les courbes relatives à chaque série. L'aspect même de ces courbes dispense d'une longue discussion, car il suffit pour fixer les limites des erreurs d'observation.

La durée de l'ouverture est donnée par la formule expliquée plus haut,

$$\theta = \frac{t}{N} \times \frac{l}{L};$$

on prenait $t = 60$ secondes et N était voisin de 100. L était de 490 millimètres. L'erreur la plus grande a lieu pour les petites valeurs de l. Soit 40 millimètres, on trouve alors $\theta = 0^s,048$.

En admettant une erreur d'une unité dans la détermi-

nation de N, de 5 millimètres dans celle de l, on aurait avec $N=99$, $l=45$ millimètres, la durée $\theta = 0^s,055$, surpassant la précédente de $0^s,007$. On peut donc conclure que l'erreur possible sur θ est inférieure à $0^s,01$. En conséquence, dans le tracé des courbes les abscisses représenteront des centièmes de seconde.

Quand on construit les ordonnées en tenant compte du chiffre des millièmes, les plus grands écarts observés sur la branche inférieure des courbes sont de 1 centième. Ainsi l'erreur sur $\frac{h'}{h}$ pourrait aller jusqu'à 0,01, ce qui pour $h=20$ et $\frac{h'}{h}=0,25$ représenterait une erreur de $0^{mm},2$ sur h'. Pour de plus grandes valeurs de h et h', l'erreur est beaucoup moindre. Il conviendrait, d'après cela, de compter les ordonnées des courbes en centièmes seulement.

La limite de l'erreur possible sur $m=\frac{h}{h-h'}$ serait 0,02. Si l'on considère que les expériences qui donnent lieu à ces écarts sont très-peu nombreuses, comme on peut le voir en jetant les yeux sur la courbe de l'acide carbonique, on regardera ces limites comme trop élevées. En général, il faut prendre pour $\frac{h'}{h}$ et pour m au plus la moitié de ces limites. D'ailleurs ces expériences n'ont pas pour but de fixer des nombres définitifs; elles doivent seulement conduire à des conclusions pour la netteté desquelles leur degré d'approximation est suffisant.

Les tableaux numériques contenant près de cinq cents expériences, je n'en donne ici qu'un extrait, où chaque série est représentée par quelques expériences choisies parmi celles qui correspondent à l'écoulement complet.

Toutes les pressions sont exprimées en millimètres de mercure à la température de l'observation. La durée de l'ouverture est évaluée en secondes.

NUMÉRO de série.	TEMPÉRATURE extérieure.	HAUTEUR barométrique.	h	h'	$\frac{h'}{h}$	DURÉE de l'ouverture	OBSERVATIONS.
1	14°,1	754,49	5,53	1,62	0,293	0s,3	$m=1,416$.
2	14,4	749,59	18,36	5,38	0,293	0,13	$m=1,420$.
	14,8	756,16	18,60	5,40	0,290	0,22	$m=1,414$.
3	8,5	746,24	81,70	22,43	0,275	0,13	$m=1,399$.
	8,6	746,29	82,22	22,60	0,275	0,13	$m=1,399$.
	8,6	748,19	84,96	22,98	0,270	0,10	$m=1,391$.
4	5,7	759,19	162,94	41,52	0,255	0,49	Orifice de 545mmq.
5	5,5	742,64	146,78	37,64	0,256	0,66	Orifice de 272mmq.
6	11,2	753,04	295,54	72,12	0,244	0,42	$m=1,38$ or 545mmq
7	9.9	725,69	295,94	74,61	0,252	0,69	Orifice de 272mmq.
8	6,7	756,54	294,74	71,78	0,244	0,39	$m=1,38$.
9	2,4	745,34	284,66	68,80	0,242	0,24	$m=1,375$.
	2,8	745,64	303,32	73,78	0,243	0,21	$m=1,382$.
15	17,5	756,39	86,14	23,48	0,273	0,13	Réservoir de zinc
	14,2	753,32	86,56	23,59	0,273	0,19	à 100°.
	14,4	753,37	82,78	22,47	0,271	0,18	
	14,4	753,37	85,85	23,36	0,272	0,12	
	14,2	753,09	81,12	22,00	0,271	0,27	
	13,9	737,79	86,16	23,48	0,273	0,12	
20	19,4	751,34	13,81	3,19	0,231	0,22	$m=1,300$.
21	18,7	751,64	52,38	11,57	0,221	0,30	$m=1,293$.
	18,7	750,71	52,12	11,60	0,223	0,21	$m=1,296$.
	17,5	752,09	53,67	11,92	0,222	0,23	$m=1,296$.
29	11,7	741,39	14,90	1,14	0,077	0,25	Vapeur d'éther à
	11,2	737,19	15,76	1,56	0,098	0,85	100°.
	12,0	737,14	18,10	1,72	0,095	1,30	
	11,7	739,89	22,24	2,18	0,098	0,21	
	11,7	739,79	19,82	1,56	0,079	1,12	
	11,8	739,54	19,72	1,28	0,065	0,03	

			RÉSERVOIR A		RÉSERVOIR B		$\frac{h'}{h}$	DURÉE de l'ouverture
			p	p'	p_1	p'_1		
10	8°,2	754,64	744,41	739,18	728,90	734,64	0,293	0s,31
	9,7	756,42	740,92	745,91	755,41	750,15	0,292	0,21
	10,4	761,89	735,49	740,63	750,18	744,83	0,286	0,27

NUMÉRO de série.	TEMPÉRATURE extérieure.	HAUTEUR barométrique.	RÉSERVOIR A		RÉSERVOIR B		$\frac{h'}{h}$	DURÉE de l'ouverture
			p	p'	p_1	p'_1		
	o							s
10 (Suite.)	10,1	739,24	764,36	759,40	750,26	755,34	0,288	0,25
	9,6	737,37	755,31	750,16	740,48	745,87	0,289	0,26
	8,5	748,89	744,62	739,21	729,41	734,85	0,287	0,34
	8,2	758,77	760,99	756,06	746,75	751,83	0,297	0,19
11	10,5	752,39	752,39	634,55	447,71	559,48	0,246	0,25
	11,3	755,04	450,86	571,14	755,04	642,82	0,236	0,28
12	7,8	756,89	756,89	460,01	62,47	343,65	0,168	0,42
	7,8	756,64	756,64	460,18	70,98	353,18	0,157	0,46
13	9,2	746,09	486,81	481,27	470,15	476,47	0,288	0,18
	10,2	746,09	463,27	457,86	447,47	453,20	0,295	0,27
	7,7	749,04	465,22	459,69	449,34	455,17	0,284	0,29
14	8,6	755,02	1048,52	1042,88	1032,74	1038,20	0,295	0,34
	8,2	758,64	1078,97	1073,70	1064,08	1069,40	0,288	0,39
	8,1	758,79	1074,79	1069,45	1059,48	1065,02	0,289	0,51
16	10,7	745,44	767,81	763,14	754,50	759,33	0,286	0,10
	11,2	746,04	764,58	759,60	750,96	755,70	0,286	0,07
	10,8	747,44	765,54	760,69	752,30	756,91	0,286	0,07
	10,8	748,06	755,62	761,58	771,39	766,06	0,284	0,07
17	13,2	752,34	753,63	758,72	767,94	762,92	0,294	0,20
	12,5	746,82	745,08	750,01	758,86	754,06	0,294	0,20
	11,2	751,29	741,96	747,41	757,07	751,89	0,297	0,20
18	13,2	751,71	742,06	746,76	755,67	750,85	0,301	0,19
	11,2	752,79	724,65	730,64	740,71	735,27	0,288	0,21
19	14,7	756,74	771,27	766,14	758,14	763,09	0,232	0,28
	14,5	756,44	774,92	769,76	759,46	766,20	0,231	0,29
	14,5	761,89	779,87	774,90	766,80	771,69	0,245	0,23
	17,0	756,69	769,42	775,15	784,02	778,54	0,232	0,30
22	21,2	752,19	769,37	774,78	782,91	777,83	0,225	0,24
	22,2	750,99	771,07	777,01	785,69	780,27	0,223	0,29
	23,5	751,24	787,96	781,99	773,06	778,55	0,231	0,24
23	19,8	743,94	773,95	768,39	758,24	763,90	0,286	0,15
	19,5	748,59	767,06	761,50	751,91	757,37	0,282	0,25
24	18,4	746,09	773,87	768,07	759,75	765,19	0,204	0,29
	18,4	750,94	771,33	765,29	756,60	762,24	0,207	0,21
	18,5	753,99	756,04	761,74	770,21	764,69	0,201	0,29
25	20,1	745,89	833,13	793,87	739,71	775,67	0,195	0,16
26	22,3	747,24	757,46	763,28	772,33	766,44	0,219	0,26
	21,6	750,19	766,90	760,97	752,24	757,80	0,216	0,35
27	20,5	753,89	830,85	795,71	745,49	777,63	0,212	0,22
28	22,4	758,59	760,78	754,75	745,82	750,97	0,253	0,23
	23,4	751,79	772,26	777,83	786,43	781,37	0,250	0,23
30	10,6	760,14	778,78	775,02	768,66	772,34	0,264	0,46
	10,8	760,44	767,30	771,77	779,36	774,98	0,266	0,21

Premier groupe.

1° Dans les neuf premières séries on emploie le premier mode, en faisant varier h et la dimension de l'orifice.

Dans la 1re série, qui est la plus ancienne, on n'a pas pu obtenir de durée d'ouverture inférieure à $0^s,3$, de sorte que la plus grande valeur de $\frac{h'}{h} = 0,293$, donnant $m = \frac{h}{h - h'} = 1,416$, est une limite inférieure.

La série suivante, obtenue un an plus tard, avec le réservoir de zinc, indique le mouvement oscillatoire, qui paraît durer $0^s,12$. A partir de cette durée, la courbe s'abaisse beaucoup plus rapidement que la précédente, ce qui s'explique par le réchauffement dû aux parois, lequel devient plus appréciable à cause de la conductibilité et de la moindre dimension du réservoir.

Pour

$$\frac{h'}{h} = 0,290 \quad \text{et} \quad 0,293,$$

on a

$$m = \frac{h}{h - h'} = 1,414 \quad \text{et} \quad 1,420.$$

La 3e série est de la même époque; l'oscillation est très-marquée; la valeur de m se calcule par la formule

$$m = \frac{\log(H + h) - \log H}{\log(H + h) - \log(H + h')},$$

comme dans toutes les séries où h est supérieur à 20 millimètres de mercure. On employait le réservoir de zinc.

Pour

$$\frac{h'}{h} = 0,270 \quad \text{et} \quad 0,275\ (bis),$$

on a

$$m = 1,391 \quad \text{et} \quad 1,399\ (bis).$$

Les cinq séries suivantes sont anciennes. L'oscillation n'est plus apparente. Les séries 4, 5 montrent que la dimension de l'orifice devenant deux fois moindre, la durée de l'écoulement complet passe de $0^s,4$ à $0^s,7$ environ; mais les branches inférieures des courbes se confondent.

Les séries 6, 7, 8, dans lesquelles $h = 300$ millimètres et l'orifice est variable, donnent lieu à des remarques analogues. Ces expériences ont été arrêtées par l'explosion du réservoir, pendant un essai où l'on voulait élever la pression encore davantage. Elles suffisent pour montrer l'ensemble des faits. Évidemment l'abaissement rapide de la branche inférieure des dernières courbes rend incertain le choix du point qui représente l'écoulement complet. Néanmoins la comparaison des courbes 6 et 8 autorise à choisir pour m la valeur 1,38 qui correspond à $\frac{h'}{h} = 0,244$, et à regarder cette valeur comme une limite supérieure.

Pour essayer de lever cette incertitude, j'ai fait la 9e série avec le réservoir de zinc, avec le même excès $h = 300$ millimètres. Par l'emploi d'un nouvel appareil, après une année d'intervalle, je pouvais lever tous les doutes en obtenant les mêmes résultats. La courbe 9 indique nettement que l'on doit prendre les ordonnées

$$0,243 \quad \text{et} \quad 0,242;$$

d'où

$$m = 1,382 \quad \text{et} \quad 1,375.$$

Le réservoir étant moins grand que le précédent, l'écoulement est beaucoup plus rapide; sa durée est presque deux fois moindre, et le volume est deux fois moindre. On voit les branches inférieures des courbes 8 et 9 se rejoindre. En comparant les quatre dernières courbes, il est visible que l'on doit prendre une ordonnée supérieure à 0,235 (courbe 6) et à plus forte raison à 0,215 (courbe 7).

En résumant, dans ces neuf séries, on voit l'excès initial

de pression h passer par les valeurs exprimées en millimètres de mercure

5,   18,   90,   150,   300,

et l'on trouve que les valeurs de m les plus satisfaisantes sont respectivement

1,42,   1,42,   1,40,   1,39,   1,38.

Il importait de s'assurer, avant de conclure, si les expériences avaient été faites avec des garanties satisfaisantes d'exactitude. Il fallait prouver que l'appareil était convenablement clos, et que les variations de la température ne pouvaient expliquer cette diminution de m.

Je prends l'expérience du 14 décembre 1860 à 2^h45^m; le baromètre marquait $756^{mm},54$. On avait $h = 294^{mm},74$. On observa une première fois $h' = 71^{mm},78$. Le 16, à 9 heures du matin, on observa une seconde fois $h' = 70^{mm},14$. La diminution était de $1^{mm},64$ en quarante-deux heures, et la température avait baissé de $1°$. Cette expérience donne $m \doteq 1,38$, et il est impossible d'attribuer ce résultat à l'imperfection de l'appareil. La plupart des expériences offrent des vérifications de ce genre. Quant à l'incertitude tenant à la forme des courbes, il est clair sur les courbes 6, 7, 8 et 9 qu'on ne peut admettre $1,41 = m$; car avec $H = 750$ millimètres, $h = 300$ millimètres, on aurait $\frac{h'}{h} = 0,256$, et cette ordonnée convient à des points trop élevés de ces courbes.

Ainsi, lorsque h augmente, m diminue, et il faut avoir recours au deuxième mode d'expérience pour connaître la loi de la détente. Je puis donc poser cette première conclusion :

Lorsqu'un gaz sort d'un réservoir dans l'atmosphère par un large orifice en vertu d'un excès de pression com-

pris entre 20 et 300 millimètres de mercure, et sans variation de chaleur, la relation qui existe entre la pression p et la densité ρ du gaz intérieur en mouvement ne peut être de la forme d'une fonction parabolique $p = A\rho^m$; *la densité décroît plus rapidement.*

2° Dans les séries 10, 11 et 12 on emploie le second mode, en laissant la pression constante dans l'un des réservoirs, et faisant varier la différence de pression h.

La courbe 10 indique l'oscillation pour les durées inférieures de $0^s,19$. La moyenne des sept valeurs de m, correspondant aux durées comprises entre 0,19 et 0,34 est 1,41 avec $\frac{h'}{h} = 0,29$, ce résultat concorde avec celui de la 2e série, faite dans des conditions de pression semblables.

La courbe 11 n'indique plus de mouvement oscillatoire; elle se confond à peu près avec la courbe 9. Cette coïncidence donne lieu à cette deuxième conclusion :

L'écoulement d'un gaz d'un réservoir dans l'atmosphère s'effectue dans le même temps que celui de ce gaz d'un réservoir dont la capacité est double dans un autre réservoir égal, l'excès de pression étant le même dans les deux cas, mais la pression initiale étant bien différente : l'effet calorifique est le même dans les deux cas.

En effet, dans la 9e série, la pression s'est abaissée de 1050 à 750 millimètres, et dans la 11e elle s'est abaissée de 750 à 450. Dans les deux cas, $h = 300$ millimètres, et l'ordonnée $\frac{h'}{h} = 0,24$ est celle de l'écoulement complet.

La 12e série montre d'une manière évidente la diminution de m, car pour les durées $0^s,42$ et $0^s,46$, les valeurs $\frac{h'}{h}$ sont 0,17 et 0,16, et celles de m sont 1,13 et 1,14; à l'aspect de la courbe, il est évident que ces deux expériences correspondent à l'écoulement complet.

A l'aide des trois dernières séries, on peut construire la courbe suivie par les coordonnées p et ρ de l'air du réservoir pour un abaissement de 700 millimètres (*fig.* 9).

Soit A l'état initial du gaz à la pression ordinaire. Je prends $AF = \frac{15}{760}$ de AE, puis $FF' = 0,29$ de AF; je mène CF′ parallèle à l'axe des abscisses, puis l'ordonnée CE′; le point B appartient à la courbe cherchée (série 10). De même avec $AD = \frac{300}{760}$ de AE et $DD' = 0,24$ de AD, j'obtiens le point B′ de la courbe cherchée, (série 11). Enfin avec $AG = \frac{700}{760}$ de AE et $GG' = 0,17$ de AG, j'ai le point B″ (série 12).

Cette courbe ABB′B″ n'est pas une courbe parabolique; elle se rapproche davantage de la droite OA. Ainsi se trouve confirmée la première conclusion.

Je n'ai pas cru utile de calculer une formule empirique satisfaisant aux quatre points déterminés de la courbe de détente. La forme de cette courbe peut dépendre de plusieurs circonstances particulières à l'appareil d'observation, et sa détermination serait étrangère au but que je me propose.

3° Dans les deux séries suivantes (13 et 14), on emploie encore le second mode en laissant une différence de pression constante et voisine de 15 millimètres de mercure entre les deux réservoirs, et en faisant varier la pression dans l'un et dans l'autre.

De cette manière, les trois sortes d'expériences indiquées au § Ier se trouvent réalisées.

Les branches inférieures des courbes 13 et 14 s'écartent très-peu de la courbe 10. Les valeurs de m sont comprises entre 1,40 et 1,42 lorsque la pression varie de 450 millimètres (série 13) à 1050 millimètres (série 14).

J'aurais voulu étendre cette comparaison à des pressions plus considérables, mais la rupture de l'un des réservoirs

m'a encore arrêté. Le résultat est d'ailleurs conforme à celui des séries 9 et 11. Pour la même valeur de h, le rapport $\frac{h'}{h}$ est indépendant de H. J'arrive ainsi, conformément au principe de la méthode, à cette troisième conclusion, qui résout le problème proposé.

Lorsqu'un gaz se détend sans que sa chaleur varie et sans que ses molécules prennent de grandes vitesses, la pression p et la densité ρ satisfont à la relation $p = A\rho^m$, A et m étant deux constantes.

En d'autres termes, $\frac{\log p - \log p_0}{\log \rho - \log \rho_0} = m$ *constante, qui pour l'air est* 1,41.

Tel serait le cas d'un accroissement de volume produit lentement par un piston avec des parois imperméables à la chaleur.

Deuxième groupe.

La comparaison des séries 3 et 15 ne laisse aucune incertitude. Les courbes correspondantes se confondent à partir de la durée d'ouverture $0^s,10$. On reconnaît à l'aspect de ces courbes que la durée de l'écoulement complet est moindre pour l'air à 100° que pour l'air à la température ordinaire, ce qui est conforme à l'ordre des densités. De là une quatrième conclusion :

Entre les températures 0° *et* 100° *la loi de la détente des gaz, sans variation de chaleur, est indépendante de la température.*

Troisième groupe.

Expériences faites sur divers gaz suivant les deux modes.

1° *Confirmation des résultats précédents.* — Le mouvement oscillatoire est évident sur les courbes de tous ces gaz.

Les séries 20 et 21 offrent des exemples de l'écoulement de l'acide carbonique dans l'atmosphère. Dans la 20e (1er mode) $h = 15$ millimètres et l'oscillation paraît durer 0^s,22. L'ordonnée maxima est 0,253, tandis qu'elle était 0,315 d'après le 2e mode (série 19) : ce qui indique que l'amplitude de l'oscillation est moindre, lorsque le gaz s'écoule dans l'air, que lorsqu'il s'écoule dans un second réservoir. Dans la série 21, $h = 50$ millimètres et l'on retrouve le résultat donné par les précédentes séries. La courbe 21 indique une légère oscillation entre les durées 0^s,14 et 0^s,20.

Pour les durées :	0,20,	0,21,	0,23,	0,30,
$m =$	1,298,	1,296,	1,296,	1,293,

valeurs inférieures à celles de la 19e série, dans laquelle $h = 15$.

La série 25 contient quelques expériences sur le bicarbure d'hydrogène, avec $h = 90$ millimètres d'après le 2e mode. La courbe indique l'oscillation. Cette série donne $m = 1,242$, valeur inférieure à celle de la série 24, dans laquelle $h = 15$ millimètres.

Dans la série 27, l'acide sulfureux s'écoule sous un excès de pression $h = 90$ millimètres; l'oscillation est très-complétement représentée sur la courbe. Je me proposais dans cette série de faire remonter l'ordonnée le plus haut possible, et j'ai obtenu en effet 0,460 et 0,456 pour une durée d'ouverture 0^s,05. J'ai ainsi profité de la lenteur avec laquelle s'écoule ce gaz très-dense, sans avoir besoin d'une durée d'ouverture trop petite, pour être réalisée à l'aide de mon appareil. Cette série donne $m = 1,269$, valeur inférieure à celle de la 26e.

Tous ces faits, obtenus dans des conditions et à des époques très-différentes, confirment deux des conclusions auxquelles j'étais précédemment arrivé, à savoir : l'état oscillatoire, et la décroissance de m, lorsque h augmente.

2° *Comparaison des divers gaz.*—Les résultats les plus importants du troisième groupe sont relatifs à la comparaison des gaz entre eux dans les mêmes conditions, savoir, à la pression et à la température ordinaires, et avec un excès de pression $h = 15$ millimètres d'après le second mode. Tel est le but des dix autres séries.

A l'inspection des courbes, rassemblées sur la même planche, la durée d'ouverture, à partir de laquelle l'oscillation cesse de se manifester et la branche inférieure commence à se rectifier, est d'autant plus grande que le gaz est plus dense; l'ordre est visiblement

Hydrogène, courbe....	16	{ Oxygène, courbe....	17		
Gaz ammoniac........	28	{ Azote.............	18	Acide sulfureux. ..	26
{ Bicarbure d'hydrogène.	24	{ Protoxyde d'azote...	22	Ether.............	29
{ Oxyde de carbone. ...	23	{ Acide carbonique...	19		

La branche inférieure s'abaisse plus rapidement pour l'hydrogène, moins rapidement pour l'acide carbonique, le protoxyde d'azote et l'acide sulfureux. Or cet abaissement est dû à l'échauffement par les parois; il dépend donc du pouvoir conducteur et de la mobilité du gaz. En conséquence l'hydrogène est le gaz le plus mobile et le plus conducteur.

Si l'on prend les valeurs moyennes de $\frac{h'}{h}$ qui correspondent à l'écoulement complet, on a le résultat suivant :

Oxygène............	0,29	Acide carbonique.....	0,23
Azote..............	0,29	Protoxyde d'azote.....	0,225
Hydrogène..........	0,29	Acide sulfureux.......	0,215
Oxyde de carbone.....	0,285	Bicarbure d'hydrogène.	0,205
Gaz ammoniac.......	0,25	Éther..............	0,10

Comme quelques-uns des gaz n'étaient pas assez purs, j'ai désiré savoir quelle était la loi relative à un mélange, dans le but de faire quelque correction.

La série 30 contient des expériences faites sur un mé-

lange de 6 volumes d'air et 4 volumes d'acide carbonique.

Si l'on prend $\frac{h'}{h} = 0,23$ (acide carbonique) et $0,29$ (air), on a

$$0,23 \times 0,4 + 0,29 \times 0,6 = 0,266,$$

ce qui est l'ordonnée de la dernière courbe correspondant à l'écoulement complet.

On doit donc appliquer au calcul de la correction la règle des mélanges. Par exemple, en admettant que l'oxyde de carbone mis en expérience est mêlé d'acide sulfureux et d'acide carbonique dans la proportion de 8 à 100 en volume, et en prenant $0,22$ pour l'ordonnée de ces derniers gaz, on aura pour l'ordonnée de l'oxyde de carbone pur,

$$\frac{0,285 - 0,22 \times 0,08}{0,92} = 0,29.$$

La courbe de l'oxyde de carbone doit donc remonter jusqu'à celle des gaz simples et de l'air.

Des corrections semblables ont été faites pour le gaz ammoniac, l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'acide sulfureux et la vapeur d'éther, pour tenir compte de la petite quantité d'air mêlée au gaz. Pour le bicarbure d'hydrogène, l'incertitude de sa composition ne m'a pas permis de correction.

Le tableau suivant établit divers rapprochements entre les propriétés de ces gaz. On y désigne par C_p la chaleur spécifique à pression constante rapportée à l'unité de poids d'après les expériences de M. Regnault; par δ la densité du gaz par rapport à l'air; par a le coefficient de dilatation du gaz à pression constante; par m le coefficient de détente, déterminé soit par les expériences directes, soit par la vitesse du son dans le gaz.

NATURE DU GAZ.	$\delta \times C_p$.	a.	$\frac{h'}{h}$.	m				$\frac{h'}{h} \times \delta C_p$.	$\frac{h'}{h} \times \frac{\delta C_p}{a}$.
				$\frac{h}{h-h'}$.	D'APRÈS divers Auteurs.	D'APRÈS LA VITESSE DU SON. Dulong.	D'APRÈS LA VITESSE DU SON. Masson.		
Air	0,238	0,003665	0,290	1,41	1,35 C. D. 1,37 G. W. 1,4196 M.	1,421	1,4148	0,0690	18,8
Oxygène	0,241	"	0,290	1,41	"	1,415	1,4148	0,0699	"
Azote	0,237	"	0,290	1,41	"	"	1,4148	0,0687	"
Hydrogène	0,236	0,003661	0,290	1,41	1,376 M.	1,407	1,4148	0,0684	18,7
Oxyde de carbone	0,240	0,003669	0,290	1,41	"	1,428	1,4248	0,0696	18,9
Gaz ammoniac	0,299	"	0,247	1,328	"	"	1,3146	0,0738	"
Acide carbonique	0,331	0,003710	0,226	1,291	1,30 M.	1,338	1,2886	0,0748	20,2
Protoxyde d'azote	0,341	0,003719	0,222	1,285	"	1,343	1,2813	0,0757	20,3
Acide sulfureux	0,349	0,003903	0,208	1,262	"	"	1,2619	0,0726	18,6
Bicarbure d'hydrogène	0,357	"	0,205	1,257		1,240	1,2708	0,0732	"
Éther	1,230	"	0,074	1,079	"	"	1,0544	0,0910 (0,0639 d'après Masson.)	"

NOTA. — Les lettres C. D. désignent Clément et Désormes; G. W. Gay-Lussac et Welter; M. Masson.

On tire de ce tableau les conclusions suivantes :

L'air, les gaz simples et l'oxyde de carbone ont le même coefficient de détente.

En comparant la deuxième et la quatrième colonne, on voit croître la chaleur spécifique à pression constante rapportée à l'unité du volume, tandis que $\frac{h'}{h}$ décroît. Mais ces deux quantités ne varient pas exactement en rapport inverse, comme l'indique la neuvième colonne où se trouvent inscrits leurs produits.

En comparant la troisième et la neuvième colonne, on voit que les nombres de cette dernière croissent de même que ceux de l'autre. La dixième colonne montre qu'il y a proportionnalité. De là cette loi expérimentale :

Lorsqu'un gaz éprouve une petite diminution de pression par suite de sa détente sans variation de chaleur, la chaleur qu'il reçoit ensuite pour revenir à sa température primitive sans changement de volume produit une petite augmentation de pression, proportionnelle à la diminution initiale, au coefficient de dilatation à pression constante, et inversement proportionnelle à la chaleur spécifique à pression constante rapportée à l'unité de volume.

Si dans l'égalité

$$\frac{h'}{h} \times \frac{\delta C_p}{a} = \text{constante}$$

on introduit la valeur de m, on trouve

$$\frac{m-1}{m} \times \frac{\delta C_p}{a} = \text{constante.}$$

Or $m-1$ représente l'abaissement de température pro-

duit par une expansion égale à la fraction $\frac{a}{1+at}$ du volume initial, comme on le démontre aisément à l'aide de la loi de Gay-Lussac. De là cet autre énoncé :

Lorsqu'un gaz se dilate d'une fraction $\frac{a}{1+at}$ de son volume, sans variation de chaleur, sa température s'abaisse d'une quantité proportionnelle au coefficient de détente, au coefficient de dilatation à pression constante, et inversement proportionnelle à la chaleur spécifique à pression constante rapportée à l'unité de volume.

Cet énoncé ne me semble pas préférable au précédent, à cause de l'incertitude qui règne sur la distribution de la température dans la masse gazeuse et sur l'emploi de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac pour un gaz en mouvement. Mais il peut convenir si l'on ne considère qu'une petite masse de gaz, il représenterait alors une loi élémentaire.

Si l'on admet que $m = \frac{C_p}{C_v}$, C_v étant la chaleur spécifique à volume constant, l'égalité précédente devient

$$\frac{(m-1)\,\delta . C_v}{a} = \text{constante}.$$

L'abaissement de température en question serait en raison inverse de la chaleur spécifique à volume constant, rapportée au volume et proportionnel au coefficient de dilatation à pression constante.

Dulong a énoncé cette loi, mais sans parler du coefficient de dilatation. La relation ainsi exprimée est basée sur une hypothèse, parce qu'on n'a pas encore pu déterminer directement la chaleur spécifique à volume constant. Ce point sera expliqué dans la deuxième partie.

§ V. — *Considérations générales.*

Le procédé d'investigation, à l'aide duquel j'ai essayé de résoudre une question particulière du mouvement des gaz, me paraît susceptible d'être étendu à une recherche plus générale. Dans les expériences relatives à l'écoulement des gaz, on s'est borné habituellement à établir la permanence du mouvement et à mesurer les quantités de gaz écoulées dans des temps donnés. L'état variable du gaz qui sort d'un réservoir peut être déterminé très-exactement par la nouvelle méthode, si l'on gradue la durée de l'ouverture de l'orifice. La quantité de gaz sortie peut en effet se calculer à l'aide des pressions observées. Ainsi j'ai calculé pour l'acide sulfureux (série 27) le rapport du poids du gaz écoulé au poids total du gaz contenu dans les deux réservoirs, et la courbe de ces valeurs est la courbe 27 renversée.

Ainsi dans deux expériences on a pour $\frac{h'}{h}$ les valeurs 0,457 et 0,130, tandis que les valeurs du rapport en question sont 0,01487 et 0,02961. Les oscillations à l'orifice peuvent être observées dans toutes leurs particularités par la graduation de la durée d'ouverture. On peut, à l'aide des courbes, en tracer le nombre et l'amplitude.

Cet état oscillatoire doit dépendre de la mobilité du gaz, de la forme de l'orifice, et il paraît difficile d'en rendre compte exactement.

La question peut s'envisager de la manière suivante :

Lorsqu'un gaz cesse de s'écouler, ses molécules n'ont pas atteint leurs positions d'équilibre définitives, à cause de la vitesse qu'elles ont acquise pendant le mouvement. Comment s'éteignent leurs vitesses?

Un premier cas assez simple est celui où le gaz en mouvement est placé dans deux réservoirs que réunit un cylindre assez long. Soit *mn* une tranche gazeuse glissant comme

un piston dans ce cylindre, en vertu de la différence des pressions p et p' (*fig.* 10); soient x sa distance à l'origine du mouvement, m sa masse et s la surface de la section : en supposant le frottement contre les parois nul et le gaz parfaitement élastique, on aura pour l'équation du mouvement

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = s(p - p').$$

Le problème peut s'achever numériquement si l'on applique la loi de Mariotte pour calculer p et p' en fonction de x, et l'on trouve les principales circonstances de l'état oscillatoire qui persiste indéfiniment; c'est un cas purement idéal.

Dans la pratique, l'effet des parois sera de ralentir les vitesses et de plus les molécules du centre exerceront un frottement sur les molécules voisines des parois qui aura le même résultat. Les effets thermiques accompagneront ces phénomènes; mais l'oscillation pourra être observée, comme dans mes expériences, avec une amplitude rapidement décroissante.

Un second cas encore assez simple est celui où l'un des réservoirs est vide. Des tournoiements ont lieu autour du jet de gaz (*fig.* 10); de là résultent des frottements des molécules les unes sur les autres, dont l'effet est l'extinction des vitesses acquises. Des frottements semblables à ceux du cas précédent ont lieu dans le canal de communication, et ils sont plus efficaces, parce que les vitesses acquises sont plus grandes.

Quand on considère la force vive d'un corps comme un effet purement mécanique, il est évident qu'il y a dans ce dernier cas une perte de force vive, car les parois ne transmettent pas au dehors une quantité notable de travail. On verra dans la seconde partie comment cette force vive disparaît mécaniquement pour reparaître sous forme de cha-

leur développée, de sorte qu'on retrouve cet axiome : Rien ne se crée de rien, rien ne se perd.

Un troisième cas plus général est celui d'un écoulement avec grande vitesse soit dans l'atmosphère, soit dans un second réservoir contenant du gaz. Le jet de gaz perd sa vitesse en communiquant sa force vive au gaz extérieur ; les frottements ont lieu comme précédemment et contribuent à cette extinction des vitesses acquises. Dans le canal de sortie, l'état des molécules le long des parois doit être très-différent de celui des molécules situées au centre de la veine.

Ici se présente un rapprochement intéressant. Lorsqu'on débouche un réservoir dans lequel se trouve du gaz avec un faible excès de pression, on entend un son grave, qui dépend de la nature du gaz. Lorsque l'excès de pression est grand, on entend un sifflement qui couvrirait le son précédent, s'il pouvait avoir lieu. Le premier son accompagnerait l'oscillation du gaz à l'orifice ; toute la section serait en vibration, conformément à la remarque précédente. Le sifflement serait dû à des vibrations du gaz le long des parois, lesquelles forment un obstacle au mouvement, tandis que dans le premier cas c'était le gaz extérieur qui formait le principal obstacle.

Lorsque de pareils sons sont produits, une partie notable de la force vive est transmise au dehors, sous forme de travail mécanique et la perte de force vive mécanique paraît moins grande ; une moins grande partie de cette force reparaît sous forme de chaleur. Voilà pourquoi la courbe de détente d'un gaz dont les molécules prennent de grandes vitesses, diffère notablement de celle d'un gaz qui change lentement d'état, l'un et l'autre d'ailleurs n'absorbant ou n'émettant aucune chaleur pendant leur mouvement. Les observations ne pouvant être faites dans ces dernières conditions, il faut chercher à s'en rapprocher le plus possible ; c'est ce que je me suis proposé de faire dans toute cette première Partie.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES THÉORIQUES.

Deux systèmes de théories sont en présence, et, malgré la diversité de leurs bases et de leurs principes, elles conduisent dans le problème actuel à la même formule. L'un de ces systèmes est celui de Laplace et de Poisson ; l'autre est celui de la théorie thermodynamique. J'ai pensé que cet accord dans les résultats tenait à ce qu'ils étaient indépendants de toute conception théorique sur la nature de la chaleur et fondés sur des relations hypothétiques entre les quantités soumises au calcul. J'ai donc essayé de dégager les démonstrations de toute conception de ce genre et de faire ressortir les analogies qu'elles présentent.

§ I. — *Théories de Laplace et de Poisson.*

Lorsqu'une masse donnée de gaz est en mouvement, on peut considérer comme variables, la pression du gaz p, son volume v ou sa densité ρ qui est réciproque, sa température t, et la quantité de chaleur totale q qu'il contient, ou celle qu'il faut ajouter ou retrancher pour l'amener à un état quelconque en partant d'un état donné. Entre ces variables il y a certaines relations indépendantes les unes des autres, que l'expérience peut faire connaître approximativement, ou que la théorie peut rendre acceptables. Du nombre de ces relations dépend le nombre des variables indépendantes.

Dans la *Mécanique céleste* (livre XII) Laplace considère q comme une fonction de p et ρ, prises comme variables indépendantes. Admettant, d'après Gay-Lussac, qu'une élévation de température de $1°$ produit sur la pression p un accroissement ap et sur la densité ρ une diminution $-a\rho$,

il pose

$$(1)\quad \begin{cases} \text{Chaleur spécifique à pression constante } C_p = -a\rho \dfrac{dq}{d\rho}, \\ \text{Chaleur spécifique à volume constant } C_v = ap \dfrac{dq}{dp}, \end{cases}$$

ce qui lui fournit l'équation aux différentielles partielles

$$(2)\qquad C_p p \frac{dq}{dp} + C_v \rho \frac{dq}{d\rho} = 0,$$

d'où l'on tire, en intégrant, la fonction q.

Poisson arrive à la même équation (*Annales de Chimie et de Physique*, 1823), en s'appuyant sur la même hypothèse, et en mettant la loi de Gay-Lussac sous sa forme ordinaire,

$$(3)\qquad p = b\rho(1 + at),$$

ce qui introduit dans le calcul la température t du gaz. De plus il représente par q la chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids du gaz pour l'amener des circonstances normales aux circonstances actuelles, ce qui ne change rien aux conséquences. On voit ainsi que la formule (3) est regardée comme une relation existant entre les trois variables p, ρ et t du gaz en mouvement. Or cette formule résulte des lois de Mariotte et de Gay-Lussac combinées, lesquelles sont des résultats d'expériences faites sur les gaz en repos. On peut donc regarder cette relation comme une seconde hypothèse introduite dans le calcul. Au lieu des équations (1), Poisson obtient les suivantes, en différentiant l'équation (3) :

$$(4)\quad \begin{cases} C_p = \dfrac{dq}{d\rho}\dfrac{d\rho}{dt} = -\dfrac{a\rho}{1+at} \times \dfrac{dq}{d\rho}, \\ C_v = \dfrac{dq}{dp}\dfrac{dp}{dt} = \dfrac{ap}{1+at} \times \dfrac{dq}{dp}. \end{cases}$$

L'usage de l'équation (3) dans le calcul de Poisson est de faciliter l'intégration de l'équation (2), en rendant inutile une nouvelle hypothèse. Pour obtenir son intégrale générale, Laplace et Poisson admettent que $\frac{C_p}{C_v} = k$ est indépendant de p et de ρ, en s'appuyant sur les expériences de Gay-Lussac et Welter. Par suite

$$(5) \qquad p = \rho^k \varphi(q) \text{ (*)}.$$

Pour le problème qui m'occupe, il est inutile de déterminer la fonction φ; en effet dans la détente ou la compression, q est une quantité constante; soient p' et ρ' les nouvelles valeurs des variables, on a

$$(6) \qquad \frac{p}{p'} = \left(\frac{\rho}{\rho'}\right)^k.$$

Si au lieu de ρ, ρ' on prend v et v' pour variables, on a

$$(7) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{p}{p'} = \left(\dfrac{v'}{v}\right)^k, \\ \text{et on déduit de l'équation (3)} \\ \dfrac{1 + at}{1 + at'} = \left(\dfrac{v'}{v}\right)^{k-1}, \end{array} \right.$$

relations connues sous le nom de formules de Laplace et de Poisson.

J'ai montré dans la première Partie (§ I) que le mode

(*) M. Ivory avait mis en doute l'exactitude des raisonnements de Poisson et de Laplace (*Philosophical Magazine*, 1827). M. Plana a traité la question analytique d'une manière très générale, et montré sur quelles hypothèses reposent ces formules de Laplace, Poisson, Ivory, Mossotti, Clapeyron, qui donnent q, C_p et C_v (*Mémoires de Turin*, 1842). L'équation (5) est rigoureusement démontrée dans ce Mémoire.

d'expériences de Gay-Lussac et Welter donnait le rapport

$$\frac{\left(\frac{dp}{p}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)} = m,$$

et que si m était constant, on avait aussi

$$\frac{p}{p'} = \left(\frac{\rho}{\rho'}\right)^m.$$

De sorte que $k = m$, et que la formule ne repose en réalité que sur la constance de ce rapport, tandis que les autres hypothèses ont pour résultat d'introduire l'égalité

$$m = \frac{C_p}{C_v}.$$

Poisson a donné une autre démonstration des formules (7); comme elle présente un certain intérêt pour une comparaison ultérieure, je la rappellerai.

Soit A l'état de l'unité de poids du gaz (*fig.* 11), l'ordonnée désignant la pression et l'abscisse le volume. Soit $t+y$ la température. En diminuant de volume sans changement de pression, le gaz perd $C_p y$ calories et son état est représenté par le point B, à la température t. Si on le laisse brusquement reprendre son volume initial, ses coordonnées sont celles du point C à la température $(t-x)$, après avoir suivi la courbe BC, sans variation de chaleur. Pour revenir en A, le gaz reprendra $C_v(x+y)$ sans changement de volume.

Poisson admet, ce qui est une conséquence de la première hypothèse,

$$(8)\quad \left\{\begin{array}{l} C_p y = C_v(x+y), \\ \text{d'où} \\ \dfrac{C_p}{C_v} = 1 + \dfrac{x}{y}. \end{array}\right.$$

Or une contraction $\frac{a}{1+at}$ est due à un abaissement de 1°. Dans ce qui précède on a une contraction δ pour un abaissement y. Par suite, si ces quantités sont petites, on a proportionnalité, et

$$(9) \qquad \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{ax}{\delta(1+at)};$$

posant

$$\delta = -\frac{dv}{v}, \quad x = dt, \quad \frac{C_p}{C_v} = k,$$

et intégrant de v, t à v', t' l'équation (9) transformée, on obtient la dernière des équations (7). C'est cette intégration que rejetait M. Ivory, comme non rigoureuse, mais donnant seulement une formule approchée.

Il est évident d'après cela que l'introduction des chaleurs spécifiques est le résultat d'une hypothèse.

L'interprétation des expériences de Gay-Lussac et Welter donnée par Laplace est basée sur ce que q est fonction des deux variables indépendantes p et ρ.

Poisson en a donné une seconde (*Journal de l'École Polytechnique*, 1808). Il démontre que le second membre de l'équation (9) peut se déduire des expériences de Clément et Désormes plus anciennes. Soient, H la pression atmosphérique, h l'excès de pression initiale dans le réservoir, h' l'excès de pression finale après l'expansion et la fermeture du robinet; en égalant les poids du gaz en mouvement avant et après l'expansion, on a d'après l'équation (3)

$$(10) \qquad \frac{H+h}{1+at} = \frac{(1+\delta)H}{1+a(t-x)},$$

δ désigne l'accroissement de l'unité de volume subi par le gaz, lorsqu'il passe de la pression $H+h$ et de la température t à la pression H et à la température $t-x$.

En égalant les poids du gaz restant, au moment de la fermeture du robinet et après le réchauffement par les parois, on a, et cette fois l'équation (3) s'emploie à l'état de repos,

$$(11) \qquad \frac{H}{1 + a(t - x)} = \frac{H + h'}{1 + at},$$

d'où

$$(12) \qquad 1 + \frac{ax}{(1 + at)\delta} = \frac{h}{h - h'}.$$

L'équation (9) conduirait alors à admettre

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{h}{h - h'}.$$

On voit sur quelles hypothèses repose l'emploi de ces expériences dans la recherche des chaleurs spécifiques des gaz; mais il est un autre ordre d'expériences où l'on a été amené à introduire l'idée de ces mêmes chaleurs spécifiques, et cependant elles n'ont avec elles aucun rapport direct : je veux parler de la vitesse du son dans les gaz. La formule de Newton, complétée par Laplace et par Poisson, n'est pas naturellement fonction de $\frac{C_p}{C_v}$, mais simplement du rapport $\dfrac{\left(\frac{dp}{p}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)}$; c'est ce que je crois mettre en évidence (*).

Dans la *Mécanique céleste*, la vitesse théorique du son dans l'air est

$$v = \sqrt{2gh(1 - \beta)},$$

h étant la hauteur d'une atmosphère idéale de densité con-

(*) En 1760, dans les Mémoires de Turin, on voit déjà Lagrange accorder la théorie avec l'expérience en posant $p = A\rho^m$, et trouver ainsi $m = 1 + \frac{1}{3}$.

stante et égale à celle de l'air considéré;

$$1-\beta=\frac{\left(\frac{d.\rho c}{\rho c}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)} \quad \text{avec} \quad p=n\rho^2c^2,$$

c désignant la chaleur libre d'une molécule vibrante, n une constante, d'où

$$1-\beta=\frac{1}{2}\frac{\left(\frac{dp}{p}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)}$$

et

$$(13) \qquad v=\sqrt{gh\frac{\left(\frac{dp}{p}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)}}.$$

Dans le calcul de Poisson (*Journal de l'École Polytechnique*, 1808), lequel est indépendant de l'hypothèse du calorique, le facteur qui complète la formule de Newton a le même sens. En effet, la compression étant $\delta=\frac{d\rho}{\rho}$, la pression s'accroît d'après la loi de Mariotte de $p\frac{d\rho}{\rho}$; et en vertu de l'échauffement elle s'accroît encore d'une quantité $\theta p\frac{d\rho}{\rho}$, θ étant constant pour de petites variations.

L'accroissement total de la pression est donc

$$(14) \qquad dp=p\frac{d\rho}{\rho}(1+\theta)$$

et la vitesse est

$$(15) \qquad v=\sqrt{2gh(1+\theta)}.$$

En comparant la vitesse observée dans l'air en 1738, à celle que donne la formule de Newton, on trouve

$\theta = 0{,}4254$. Cette quantité d'ailleurs est approximativement la quantité $\frac{ax}{(1+at)\delta}$, dans laquelle x désigne la variation de température produite par la compression δ.

On le démontre en s'appuyant sur la loi de Gay-Lussac.

Déjà avant les expériences de Clément et Désormes, Biot avait calculé la valeur de θ en se servant des données connues à cette époque (*Journal de Physique*, 1802) et sans qu'il fût question des chaleurs spécifiques.

Je conclus de cette dissertation que les expériences sur la vitesse du son dans les gaz donnent la même quantité que celles de Gay-Lussac et Welter, c'est-à-dire le rapport $\frac{\left(\frac{dp}{p}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)}$. Ces dernières, étant peu variées et peu détaillées, ne peuvent servir de base dans une théorie. Enfin le rapport précédent ne peut représenter $\frac{C_p}{C_v}$ avec certitude, puisque cela suppose deux hypothèses : 1° la chaleur totale est fonction de la densité et de la pression prises comme variables indépendantes; 2° les lois de Mariotte et de Gay-Lussac s'appliquent à un gaz en mouvement, et établissent une relation entre sa pression, sa densité et sa température.

On peut admettre que la seconde soit une approximation suffisante; elle fait connaître une sorte de température moyenne de la masse gazeuse en mouvement, surtout si celle-ci est peu considérable. Mais la première doit être examinée plus particulièrement. Or, si elle se présente comme une conséquence de la théorie du calorique de Laplace, elle est incompatible avec le principe fondamental de la théorie thermodynamique. Il faut chercher dans les faits une preuve de l'insuffisance de la théorie de Laplace, et entrer dans une nouvelle voie, après avoir reconnu pourquoi cette hypothèse est inadmissible.

§ II. — *Comment on est conduit à rejeter la théorie du calorique.*

Dans la théorie du calorique, la chaleur est une sorte de matière répandue entre les molécules pondérables et affectant deux états, l'état sensible et l'état latent. Laplace voulait ramener l'expansion due à la chaleur et les vibrations des gaz à des effets de forces attractives et répulsives, insensibles à des distances appréciables, genre de forces dont il voulait faire dépendre tous les phénomènes terrestres, comme les phénomènes célestes dépendent de la gravitation universelle. Il imagine donc que chaque molécule est soumise à trois sortes d'actions : 1° la répulsion de son calorique par celui des autres molécules ; 2° l'attraction de son calorique par ces molécules ; 3° l'attraction de la molécule même soit par le calorique des autres molécules, soit par ces molécules. Dans l'état gazeux, la première de ces forces l'emporte sur les autres, de sorte qu'on peut n'avoir égard qu'à elle seule. La température, considérée comme une grandeur rationnelle, et non plus comme une quantité empirique, est la densité du calorique de l'espace où le corps serait en équilibre de chaleur. La chaleur totale d'un gaz est fonction de sa pression, de sa densité, de sa température. Quand ces quantités changent, la chaleur totale perdue ou gagnée ne dépend que de leurs valeurs initiales et finales. Tel est le sens de l'intégrale générale de l'équation (2) du § I.

Depuis longtemps la matérialité de la chaleur était mise en doute par Montgolfier, Lavoisier, Davy qui opéra la fusion de deux morceaux de glace par leur simple frottement, par Rumfort observant la chaleur dégagée dans le forage des canons. Mais c'est depuis 1824 (*) que s'est

(*) *Essai sur la puissance motrice du feu*, par S. Carnot.

développée la nouvelle théorie. Tandis que l'étude du rayonnement de la chaleur détruisait la théorie de l'émission, la doctrine nouvelle mettait en évidence l'immatérialité de la chaleur et la corrélation de la chaleur et du travail mécanique. La plupart des travaux sur cette matière offrent ce caractère remarquable, qu'on n'y suppose aucune hypothèse sur la nature même du mouvement appelé chaleur. On cherche seulement les conséquences, soit de quelques axiomes, soit de quelques faits observés. De là des principes établis mathématiquement, et des indications moins certaines qui attendent la sanction de l'expérience. Tels sont les travaux théoriques de Carnot et de M. Clapeyron, de MM. William Thomson, Clausius, Reech, Bourget.

Parmi les hypothèses faites sur la nature du mouvement calorifique, on rencontre celle de M. Rankine (*Transactions de la Société d'Édimbourg*, 1850), dont les résultats concordent avec ceux de M. William Thomson. Pour lui, d'après Davy, chaque atome de matière consiste en un noyau enveloppé d'une atmosphère élastique que retiennent des forces attractives dirigées vers le centre. En cela cette hypothèse ressemble à celle de Franklin, Œpinus, Mossotti et autres. Mais ceux-ci ont regardé cette atmosphère comme étant de masse variable, tandis qu'ici on la traite comme une partie essentielle de l'atome. Entre deux atomes contigus on imagine une surface sur laquelle s'équilibrent les actions mises en jeu, à savoir les pressions dues à l'élasticité de chaque atmosphère, puis les actions mutuelles des atomes distincts. Si la première sorte d'action est insensible, et si les résultantes des autres actions sont dirigées suivant les lignes des centres, le corps est solide. Si ces dernières n'étant pas ainsi dirigées, équilibrent les premières, on a la parfaite liquidité. Si enfin elle sont très-petites devant les premières, on a un gaz ou une vapeur. Pour l'état gazeux parfait, il faut que l'influence du noyau sur la force élastique à la surface de l'atome soit insensible. Cette force élastique est proportionnelle à la densité du gaz et dépend

de sa nature. Les particules des atmosphères atomiques exécutent des mouvements oscillatoires ou des mouvements de révolution. Une quantité de chaleur est la force vive de ces mouvements. La force centrifuge qui en résulte produit l'expansibilité due à la chaleur. Pour lier cette hypothèse avec la théorie des ondulations, M. Rankine en introduit une autre : le milieu qui transmet la lumière et la chaleur rayonnante consiste dans le noyau des atomes vibrant indépendamment de leurs atmosphères. L'absorption de la chaleur est la transmission du mouvement du noyau à son atmosphère, et *vice versâ* la transmission de la chaleur est la transmission du mouvement de l'atmosphère à son noyau. Telles sont les idées auxquelles vient s'appliquer l'analyse mathématique.

Hérapath a anoncé pour la première fois une autre hypothèse, développée par M. Joule en 1848, puis par M. Krönig, et complétée par M. Clausius (*Annales de Chimie et de Physique*, 1857). Les gaz seraient composés de molécules sphériques élastiques et animées de certaines vitesses. Ces molécules s'entre-choquent et choquent les parois. Il y a donc des mouvements de translation et des mouvements de rotation des molécules sur elles-mêmes ; il peut y avoir des vibrations dans l'intérieur de chaque molécule. La force vive totale serait la chaleur totale du gaz ; la température absolue serait une quantité proportionnelle à la force vive due au mouvement de translation. Dans les liquides les molécules peuvent osciller ou tourner sur elles-mêmes et glisser les unes sur les autres. Dans les solides, elles ne peuvent qu'osciller et tourner sur elles-mêmes.

Enfin dans ce mouvement scientifique remarquable, les expérimentateurs tiennent une large place par le nombre et la variété de leurs observations ; et malgré le peu de précision des moyens employés pour mesurer les effets de la chaleur, malgré la difficulté d'éliminer les effets secondaires qui viennent compliquer les phénomènes, les résul-

tats concordent assez entre eux en général, pour qu'on puisse regarder la nouvelle théorie comme définitivement fondée.

J'ai cherché si, parmi les expériences faites sur les gaz, quelques-unes détruisaient radicalement la théorie du calorique. Dans la nouvelle théorie, quand une masse de gaz change de volume, de pression et de température, la quantité de chaleur perdue ou gagnée dépend de la manière dont la force vive du gaz a été modifiée pendant le mouvement. Il y a apparition de chaleur si une certaine quantité de force vive disparaît, disparition de chaleur si la force vive augmente. Une expérience indiquée par M. Regnault (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI) est conforme à ce principe, tandis qu'elle est inexplicable dans le système de Laplace.

Une masse de gaz s'échauffe à 100° dans un premier serpentin, puis passe dans un second serpentin à 0° servant de calorimètre. La pression est 10 atmosphères dans les deux serpentins; le gaz cède au calorimètre q calories.

La même masse de gaz passe à 10 atmosphères dans le premier serpentin à 100° et revient à la pression atmosphérique en se détendant dans le second serpentin à 0°; il cède au calorimètre un nombre de calories $q' > q$.

Ce résultat est inexplicable dans le système du calorique. Car l'effet de la détente devrait être de transformer en calorique latent une partie du calorique libre de la masse gazeuse; par suite, la quantité de chaleur émise devrait être plus petite que q. Au contraire, en considérant les échanges de chaleur entre deux corps voisins comme des échanges de force vive, on peut faire le raisonnement suivant.

Dans la première expérience de M. Regnault, le gaz, en passant de 100° à 0° sans changement de pression, perd de la force vive et le réfrigérant en gagne une quantité à peu près égale.

Si le gaz se détend en poussant un piston dans le même refrigérant, les molécules effectuent un travail positif; la force vive diminue; l'équilibre tend à se rétablir par une diminution de force vive sous forme de chaleur effectuée dans le réfrigérant. La chaleur gagnée par le réfrigérant est moins grande que précédemment.

Si enfin le gaz, au lieu de pousser un piston presse un autre gaz, la force vive de celui-ci s'accroît, par suite il communique une certaine quantité de force vive sous forme de chaleur au réfrigérant. Les deux gaz étant dans des conditions différentes de température et de pression, les rapports des forces vives échangées avec les corps voisins peuvent être différents, et le résultat final peut être un gain de chaleur dans le calorimètre tantôt supérieur, tantôt inférieur à celui de la première expérience. Tel serait pour le premier cas le résultat observé par M. Regnault. Les expériences de MM. Joule et Thomson faites dans d'autres conditions (*Philosophical Magazine,* 1852) seraient conformes à l'autre cas. M. William Thomson a considéré ce genre d'effet au point de vue théorique (*Journal de Liouville,* t. XVII).

Ce coup d'œil sur les théories modernes conduit à envisager une nouvelle variable, la force vive totale du gaz, ou, si l'on veut, les variations de sa force vive corrélatives des variations de la chaleur et de celles du travail mécanique produit. Je vais maintenant aborder le problème de la détente des gaz dans la théorie thermodynamique. Cette question a été traitée explicitement par M. Clausius (*Annales de Chimie et de Physique,* 1852), par M. Bourget (mêmes *Annales,* 1859) et par M. Reech (*Journal de Liouville,* 1854). J'ai cru que la marche suivie par ce dernier me conduirait mieux à reconnaître quel rôle peut jouer dans cette théorie la détermination expérimentale de la loi de la détente, et sur quelles hypothèses repose la

solution complète de cette question. M. Reech s'est en effet proposé d'établir, sans aucune hypothèse, les relations générales existant entre les variables qui définissent l'état d'un gaz en mouvement. Les formules auxquelles il est conduit, contiennent un certain nombre de fonctions que les expérimentateurs doivent déterminer. Quand elles seront connues, toutes ces relations algébriques deviendront explicites et le problème sera achevé. Il suit de la généralité de ces formules, qu'elles embrassent toutes les conséquences auxquelles conduisent des théories hypothétiques, et qu'elles facilitent leur comparaison.

§ III. — *Théorie générale de M. Reech.*

1. *Représentation géométrique de l'état variable d'une masse donnée de gaz* (*fig.* 12).

Soient deux axes de coordonnées rectangulaires OV, OP. Le point B ayant pour abscisse le volume v du gaz et pour ordonnée la pression p représente l'état du gaz. A chaque point tel que B correspond une certaine température t. A ces trois variables vient s'en joindre une autre u, de laquelle dépendent les propriétés thermiques du gaz, et dont voici le sens.

Si le gaz change de pression et de volume sans changement de température, ses coordonnées suivent une courbe BC, dont l'équation peut être mise sous la forme

$$\varphi(v,p) = t, \tag{1}$$

et t est le paramètre d'un système de courbes représenté par cette équation.

Si le gaz change de pression et de volume sans qu'il y ait ni chaleur perdue, ni chaleur gagnée, et sans que ses molécules prennent des vitesses appréciables, ses coordonnées

suivent une autre courbe BD dont l'équation peut être mise sous la forme

$$(2) \qquad \psi(v,p) = u,$$

et u est le paramètre d'un second système de courbes repré senté par cette équation. Ce sera, par exemple, l'abscisse du point où l'une de ces courbes rencontre une parallèle à OX.

De cette manière il y a quatre variables, p, v, t et u dont deux seulement sont indépendantes à cause des équations (1) et (2).

Quand les coordonnées du gaz suivront une courbe quelconque BE, on pourra exprimer l'équation de cette courbe à l'aide de deux de ces variables, que l'on choisira arbitrairement; car en chaque point de BE il y aura une courbe φ et une courbe ψ. Ces courbes donnent lieu aux remarques suivantes. Lorsque le gaz remonte le long de la courbe BD de B en B', on dépense pour cela un certain travail représenté par l'aire ABB'A' : et réciproquement, lorsqu'il descend de B' en B, il produit le même travail. En effet, d'après un principe fondamental de la dynamique, la somme des travaux dus aux forces répulsives, lorsque le volume s'accroît infiniment peu, est égale et de signe contraire à la somme des travaux développés en même temps par la pression p qui s'exerce aux différents points de la surface du gaz. Soit un élément de surface ω, qui, par suite de l'accroissement de volume, se déplace normalement de la quantité ε, le travail de la pression est $-p\omega\varepsilon$, et pour la totalité de la surface il vient

$$-p\,\Sigma\omega\varepsilon = -pdv.$$

Donc le travail élémentaire des forces répulsives est pdv; et si le volume change de v à v', il est

$$T = \int_{v}^{v'} pdv = \text{aire ABB'A'}.$$

On dit qu'il y a travail dépensé quand le volume diminue, travail produit quand le volume augmente. Dans les deux cas, il n'y a ni chaleur perdue, ni chaleur gagnée, lorsque la température s'élève de $t' - t$ dans le premier cas et s'abaisse de $t' - t$ dans le second. Il y a simplement changement de signe dans les variations.

Si, en augmentant de volume, le gaz reçoit de la chaleur du dehors, ce qui empêche sa température de s'abaisser, sa pression décroît moins vite, et il suit la courbe BC. Il arrive à l'état B_1 après avoir reçu une quantité de chaleur q, et produit une quantité de travail représentée par l'aire ABB_1A_1. Inversement, s'il remonte de B_1 en B, il émet au dehors la même quantité de chaleur q et il faut pour cela que l'on dépense le même travail.

On voit bien pourquoi la courbe BC s'abaisse moins rapidement vers OX que la courbe BD. Cette courbe BC est une hyperbole équilatère si l'on admet la loi de Mariotte ; mais dans cet exposé on laisse une entière généralité à l'équation (1).

Quand le gaz suit un autre chemin BB'_1 ou B'_1B, il y a semblablement à considérer une certaine quantité de chaleur q gagnée ou perdue, et un certain travail produit ou dépensé représenté par l'aire $ABB'_1A'_1$. Au lieu de chaleur gagnée on pourrait dire chaleur dépensée ou absorbée, et aussi, au lieu de chaleur perdue, dire chaleur produite ou émise.

2. **Principe de Carnot généralisé** : *Si les coordonnées du gaz suivent le périmètre d'un quadrilatère curviligne formé par deux courbes du système φ et deux courbes du système ψ, l'aire de ce parallélogramme est une fonction des quantités de chaleur absorbée et émise, et des températures d'absorption et d'émission, indépendante de la nature du gaz. Elle représente le travail moteur maximum qu'on peut obtenir à l'aide de ces quantités de chaleur, et à ces températures.*

Le cycle d'opérations que va subir le gaz a été imaginé par Sadi-Carnot (*Réflexions sur la puissance motrice du feu*, 1824) et représenté graphiquement pour la première fois par M. Clapeyron (*Journal de l'École Polytechnique*, 1834) (*fig.* 12).

Soit B l'état initial du gaz. On le comprime dans un espace imperméable à la chaleur; il suit le chemin BB′ le long d'une courbe ψ, en dépensant un travail représenté par ABB′A′; sa température s'élève de t à t'. Arrivé en B′, il est mis en communication avec une source de chaleur F et se dilate à la température constante t' suivant une courbe ψ jusqu'en B'_1; il a alors absorbé une quantité de chaleur q' et produit un travail représenté par $A'B'B'_1A'_1$.

En B'_1 on supprime la source et on laisse le gaz se détendre dans un espace imperméable à la chaleur le long d'une courbe ψ, jusqu'à ce qu'il soit à la température t, c'est-à-dire au point B_1 de la courbe $\varphi(\nu, p) = t$. Le gaz produit le travail que représente l'aire $A'_1B'_1B_1A_1$.

Enfin le gaz est mis en contact avec un réfrigérant R à t° et ramené en B, le long de B_1B, par une compression qui dépense le travail A_1B_1BA, et il émet une quantité de chaleur q, qui est absorbée par le réfrigérant.

Il reste un excès du travail produit sur le travail dépensé, égal à l'aire du parallélogramme $BB'B'_1B_1 = S$: c'est le travail moteur créé, la source émettant q' calories, et le réfrigérant absorbant q calories. Ce travail est maximum pour les valeurs de t, t', q, q' données, parce qu'il n'y a aucune transmission de chaleur entre des corps à des températures différentes; et aussi parce que, si on fait suivre au gaz le cycle en sens inverse, on dépense le même travail S, et une quantité de chaleur q est émise par le réfrigérant R, tandis que la source F absorbe la quantité q'.

Cela posé, voici le raisonnement qui établit une relation générale entre S, q, q', t et t'.

Je suppose qu'un premier fluide exécute n cycles directs,

en prenant chaque fois la chaleur q' à la source, et portant la chaleur q au réfrigérant; puis qu'un second fluide exécute n_1 cycles inverses, en prenant chaque fois la chaleur q_1 au réfrigérant et portant la chaleur q'_1 à la source, t' et t ne changeant pas.

Le travail moteur résultant est

$$nS - n_1 S_1 = T.$$

De la source F on a fait sortir une quantité de chaleur

$$nq' - n_1 q'_1 = Q;$$

dans le réfrigérant R on a fait entrer une quantité de chaleur

$$nq - n_1 q_1.$$

Si l'on choisit pour q et q_1 des nombres entiers, et pour n, n_1 des valeurs $n = \frac{N}{q}$ et $n_1 = \frac{N}{q_1}$, N étant un multiple quelconque de q et de q_1, on aura

$$nq - n_1 q_1 = 0,$$

et par suite

$$T = N\left(\frac{S}{q} - \frac{S_1}{q_1}\right), \quad Q = N\left(\frac{q'}{q} - \frac{q'_1}{q_1}\right).$$

Je dis que le rapport $\frac{T}{Q}$ est le même pour tous les fluides et ne dépend que de la température t',

$$(3) \qquad \frac{T}{Q} = \Gamma(t').$$

En effet, supposons qu'avec un premier couple de fluides on produise un travail T, et avec un autre couple un autre travail $T + t$, dans les mêmes circonstances. Employons le second couple à produire le travail $T + t$ à l'aide de la chaleur Q prise dans la source F. Puis renversons l'opération

à l'aide du premier couple, de manière à dépenser le travail T. La chaleur Q sera regagnée par la source F et il restera la quantité de travail t non utilisée. Si on répète m fois cette double opération, on aura le travail mt disponible, c'est-à-dire qu'avec rien et après avoir ramené toutes choses dans leur état initial on aura créé autant de travail moteur disponible que l'on voudra, ce qui est absurde.

Enfin $\frac{T}{Q}$ ne peut dépendre que de t', car aucun changement n'a été produit finalement dans le réfrigérant R à t^{o}, et on eût obtenu le même résultat à l'aide d'un autre réfrigérant à t''.

Maintenant pour arriver à une relation où entrent q et t, on emploie un raisonnement semblable au précédent, en choisissant n, n_1, de sorte que.

$$nq' - n_1 q'_1 = 0;$$

du réfrigérant R on a fait sortir une quantité de chaleur

$$n_1 q_1 - nq = Q_1 = N_1 \left(\frac{q_1}{q'_1} - \frac{q}{q'}\right);$$

par suite, le travail moteur résultant est

$$T_1 = N_1 \left(\frac{S}{q'} - \frac{S_1}{q'_1}\right),$$

et l'on a

$$(4) \qquad \frac{T_1}{Q_1} = \Gamma(t).$$

Des équations (3) et (4), en remplaçant T, Q, T_1, Q_1, par leurs valeurs, on tire

$$(5) \qquad \left\{ \begin{array}{l} S = q' \Gamma(t') - q \Gamma(t), \\ S_1 = q'_1 \Gamma(t') - q_1 \Gamma(t), \end{array} \right.$$

ce qui exprime la relation cherchée.

Discussion. — 1° Cette démonstration paraît illusoire si $\frac{q'}{q} = \frac{q'_1}{q_1}$. M. Reech démontre que les formules (5) sont d'une généralité absolue.

2° On ne peut avoir à la fois $\Gamma(t') = \Gamma(t)$ et $q' = q$. Car alors on aurait $S = 0$; ce qui est impossible sur la figure.

3° Carnot a imaginé le mode de raisonnement par l'absurde qui précède ; mais il admettait $q = q'$. M. Clapeyron, en développant ces idées par le calcul, a fait la même hypothèse. M. Regnault a le premier mis en doute cette égalité, et en effet les expériences faites sur la machine à vapeur sont venues prouver que $q' > q$, de sorte que pendant le travail de la machine il y a une certaine quantité de chaleur disparue. Tels sont, par exemple, les résultats de M. Hirn. D'ailleurs les principales conclusions de la théorie de Carnot ne supposent pas cette égalité, comme l'a démontré M. Clausius (*Annales de Chimie et de Physique*, 1852).

4° Le docteur Mayer a le premier énoncé ce principe, que la quantité de travail produit ou dépensé est proportionnelle à la quantité de chaleur dépensée ou produite. L'équivalent mécanique de la chaleur est le nombre de kilogrammètres E qui correspond à une calorie, et les expériences de MM. Joule, Favre, Hirn, Laboulaye, ont donné différents nombres depuis 140 jusqu'à 430. Les valeurs voisines de cette dernière sont généralement admises comme les plus probables. Si cette parfaite équivalence existait, on aurait $\Gamma(t') = \Gamma(t) = E$ et

$$S = (q' - q)E.$$

Tel est le point de départ des calculs de MM. William Thomson, Rankine, Clausius. On lui donne le nom de principe de Mayer et Joule. M. Bourget en a donné une démonstration pour les gaz permanents, en s'appuyant sur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Mais toutes les dé-

monstrations expérimentales ou théoriques qu'on a faites de ce principe n'autorisent pas à rejeter comme inutiles les considérations où la fonction $\Gamma(t)$ est laissée dans toute sa généralité.

5° Si l'aire $BB'B'_1B_1$ est infiniment petite, son rapport avec la quantité infiniment petite de chaleur q, puisée dans la source, est la fonction de Carnot

$$\frac{dS}{q} = \mu dt,$$

μ étant une fonction de t, indépendante du véhicule de la chaleur. C'est surtout de cette fonction que se sont occupés MM. Rankine, Thomson et Clausius : or la formule (5) donne

$$dS = d[q\Gamma(t)],$$

car elle affecte la forme d'une intégrale définie de t à t'. De là

$$dS = \Gamma(t)dq + qd.\Gamma(t),$$
$$q\mu dt = \Gamma(t)dq + q.d.\Gamma(t).$$

Si l'on admet $\Gamma(t) = E$, on a l'équation fondamentale qui conduit aux formules de M. Thomson

$$q\mu dt = E dq.$$

3. *Lorsque les coordonnées du gaz suivent une courbe fermée quelconque, de longueur s, l'aire de cette courbe est l'intégrale définie de* o *à s de la fonction* $\Gamma(t)dq$; *elle représente le travail moteur maximum, qu'on peut produire à l'aide d'une infinité de sources de chaleur à toutes les températures qui règnent le long de la courbe, et disposées de telle sorte, que l'émission et l'absorption de la chaleur s'effectuent sans changement de température.*

Ce principe est la généralisation du précédent. Je par-

tage l'aire de la courbe (*fig.* 13) en aires élémentaires à l'aide de courbes du système ψ. Lorsque le gaz suit le chemin infiniment petit ab, il passe de la température t et du paramètre u à la température $t + dt$ et au paramètre $u + du$. En même temps il éprouve une variation infiniment petite de chaleur dq.

On peut substituer au chemin ab le chemin acb, à l'aide d'une courbe du système φ menée par a. Suivant ac, la température est constante et la variation de la chaleur est simplement

$$dq = f(t, u)\, du, \tag{6}$$

suivant cb,

$$dq = 0.$$

Semblablement, on peut faire passer une courbe φ par le point b, et suivre le chemin adb. Suivant ad,

$$dq = 0.$$

Pour avoir la variation de la chaleur suivant db, il faut remplacer t par $t + dt$ dans l'équation (6), ce qui donne

$$dq = f(t, u)\, du + \frac{df(t, u)}{dt}\, dt\, du, \tag{7}$$

expression qui ne diffère de la précédente que d'un infiniment petit du second ordre. Donc on peut prendre l'équation (6) pour représenter la variation de la chaleur de a en b.

De même, la variation de la chaleur de a' en b' est

$$dq' = f(t', u)\, du.$$

Si le gaz suit le contour du quadrilatère $aa'b'b$, on a, d'après la formule (5),

$$dS = dq'\Gamma(t') - dq\Gamma(t)$$

pour représenter l'aire de ce quadrilatère et le travail maximum qui lui correspond. Soit maintenant l'équation de la courbe

$$\chi(t, u) = 0. \tag{8}$$

On voit que u peut être prise comme seule variable indépendante, en vertu des équations (1), (2) et (8). Soient u_0 et u_1 les paramètres des courbes ψ extrêmes, l'aire totale est

$$S = \int_{u_0}^{u_1} \Gamma(t') f(t', u)\, du - \int_{u_0}^{u_1} \Gamma(t) f(t, u)\, du,$$

ou, plus simplement, en appelant s la longueur de la courbe fermée

$$(9) \qquad S = \int_0^s \Gamma(t) f(t, u)\, du.$$

Telle est l'aire totale exprimée calorifiquement, et qui mesure le travail maximum que l'on peut produire dans les conditions données. Pour que cette quantité soit positive, il faut que l'intégration ait été effectuée dans le sens Ba'B'a. Dans le sens inverse elle serait négative, ce qui indiquerait une dépense de travail.

4. *Si de la différentielle de l'aire précédente exprimée calorifiquement on retranche sa différentielle exprimée géométriquement, on obtient une différentielle exacte d'une fonction de deux des quatre variables p, v, t, u. Cette fonction* Q *représente la force vive totale du gaz.*

L'aire de la courbe fermée qui précède est exprimée géométriquement par

$$S = \int_0^s p\, dv$$

Donc

$$\int_0^s p\, dv = \int_0^s \Gamma(t) f(t, u)\, du;$$

par suite

$$(10) \qquad \Gamma(t) f(t, u)\, du - p\, dv = dQ,$$

Q étant une fonction de deux des quatre variables p, v, t, u.

Pour exprimer la condition (10), il y a six manières, suivant les variables choisies; c'est ce que M. Reech établit avec la plus grande rigueur. C'est ainsi que M. Clausius, prenant pour variables indépendantes v et t, remarque (*Annales de Chimie et de Physique*, 1852) que la chaleur totale d'un corps ne saurait être fonction de ces deux variables considérées comme indépendantes. Elles sont liées par une condition, et c'est l'emploi de la variable u qui rend cette condition explicite par le développement de l'équation (10).

C'est en exprimant cette même condition, à l'aide des variables v et p, que M. Reech arrive à l'équation générale des courbes ψ, qui est le but particulier que j'ai en vue. Mais il est nécessaire de discuter auparavant une des propriétés fondamentales de la fonction Q.

Si l'on intègre la fonction (10) entre deux points d'une courbe quelconque

$$\chi(t, u) = 0,$$

le résultat ne doit dépendre que des limites de l'intégration et nullement de la forme de l'arc de courbe χ compris entre les deux points,

$$(11)\qquad Q' - Q = \int_{tu}^{t'u'} \Gamma(t) f(t, u)\, du - \int_{tu}^{t'u'} p\, dv;$$

par suite à chaque point (t, u) ou à chaque état du gaz correspond une valeur déterminée de Q.

Par exemple, prenons les points A et B (*fig.* 12). En A il y aura une certaine valeur Q_A. Si le gaz va de A en B le long de la droite AB, $dv = 0$, et la formule (11) indique un gain de chaleur représenté par

$$(12)\qquad Q - Q_A = \int_A^B \Gamma(t) f(t, u)\, du.$$

Mais on peut aussi aller de A en B le long du chemin

ADB. De A en D la quantité Q_A s'accroît encore calorifiquement de $\int_A^D \Gamma(t) f(t, u)\, du$; puis de D en B elle s'accroît, sans variation de chaleur, du travail représenté par l'aire ADB, de sorte qu'on a d'autre part

$$(13) \qquad Q - Q_A = \int_A^D \Gamma(t) f(t, u) du + \text{aire ADB},$$

et avec l'équation (12) on voit très-clairement l'équivalence d'un travail et d'une quantité de chaleur :

$$(14) \quad \text{aire ADB} = \int_A^B \Gamma(t) f(t, u) du - \int_A^D \Gamma(t) f(t, u) du.$$

Ainsi on aura dépensé de la chaleur seule, ou de la chaleur et du travail, pour amener le gaz de l'état A à l'état B. Évidemment, si ce gaz revient de B en A, il restituera soit cette chaleur, soit cette somme de chaleur et de travail, mais il ne pourra restituer une quantité de travail supérieure à l'aire ADB. Quand le gaz se trouvera en D sous une pression nulle, la chaleur qui s'y trouvera encore ne pourra être convertie en travail que si l'on parvient à la faire passer dans quelque gaz qui ne soit pas sous une pression nulle à la température du point D.

On est ainsi conduit à regarder la fonction Q comme pouvant être restituée par le gaz, soit en partie ou en totalité sous forme de chaleur, soit en partie seulement sous forme de travail, avec une parfaite équivalence. En d'autres termes Q peut être appelée la *force vive totale du gaz*, dont une partie est latente et l'autre sensible, c'est-à-dire capable d'être restituée sous forme de chaleur ou de travail mécanique, la partie latente ne pouvant l'être, en totalité ou en partie, que sous forme de chaleur.

Ainsi se trouve nettement formulée la relation entre la chaleur et le travail mécanique. Il est remarquable que le

seul raisonnement mathématique, à l'aide d'un axiome, conduise à cette conception métaphysique.

M. Reech démontre que le principe de la *convertibilité de la force vive en chaleur* généralise le principe de la conservation de la force vive dans les systèmes matériels (*).

5. *Solution générale du problème de la détente d'un gaz sans variation de chaleur.*

La courbe $\psi(v,p) = u$ représente la loi cherchée, pourvu que les molécules du gaz se déplacent assez lentement pour qu'il n'y ait pas de travail produit par leur frottement mutuel.

Son équation générale se tire de l'équation (10) développée à l'aide des variables v et p. Mais on est obligé de faire quelques hypothèses, à savoir une sur la fonction Q et une autre sur la nature des courbes φ. M. Reech a traité plusieurs cas très-généraux; je me bornerai à indiquer le plus simple.

La première hypothèse, très-plausible d'ailleurs, c'est que les courbes φ sont représentées par la loi de Mariotte mise sous une forme générale, sans qu'il soit rien préjugé de la fonotion appelée température :

$$(15) \qquad v \times p = \zeta(t).$$

La seconde, relative à la fonction Q, consiste à la regarder comme ne dépendant que de la température, et cela d'après une expérience de MM. Joule et Regnault déjà mentionnée.

Un réservoir contenant de l'air comprimé est mis en communication avec un autre réservoir vide de même capacité, le tout étant plongé dans l'eau. La température de

(*) Il faut remarquer que Q est la moitié de la quantité Σmv^2, qu'on appelle habituellement *force vive* en mécanique.

cette eau ne change pas, et la pression s'établit conformément à la loi de Mariotte.

Si le gaz eût doublé son volume sans variation de chaleur et sans que ses molécules eussent pris des vitesses appréciables, ses coordonnées partant de B′ eussent suivi l'arc B′B le long d'une courbe ψ (*fig.* 12), et il y eût eu production de travail représenté par ABB′A′.

Mais les molécules ont pris de grandes vitesses; ces vitesses se sont éteintes avec reproduction de chaleur : la pression et la température ont remonté en B'_1 sur la courbe φ du point B′. Or la force vive totale n'a pas changé; donc les courbes φ représentent les courbes d'égale force vive et d'égale température. Par suite

$$Q = \text{fonction de } (t) \text{ seulement.}$$

Remarque. — Cette relation n'est qu'approximative, de sorte qu'elle ne pourrait être le point de départ d'une théorie très-générale. C'est ainsi qu'elle conduit à cette conséquence : il n'y a pas de force vive latente employée à changer le volume d'un corps sous une pression nulle.

En effet, de B′ en B_1, la formule (10) donne, $\Gamma(t)$ étant constant,

$$Q_{B'_1} - Q_{B'} = \Gamma(t)\int_{B'}^{B'_1} f(t,u)\,du - \int_{B'}^{B'_1} p\,dv$$

$$= q\,\Gamma(t) - \text{aire } A'B'B'_1A'_1.$$

Or, le long d'une courbe φ, $Q_{B'_1} = Q_{B'}$; donc

$$(16) \qquad q\,\Gamma(t) = \text{aire } A'B'B'_1A'_1.$$

Au point D′, où la température est t_0, menons une courbe φ telle que bD′, et supposons DD′ infiniment petit. On peut appliquer à l'aire abD′ l'équation (16) et poser

$$\Gamma(t_0)f(t_0,u)\,du = \text{aire } abD'.$$

Cette aire est un infiniment petit du second ordre; donc le premier membre doit aussi être du second ordre, et comme *du* est du même ordre que DD′, la quantité $f(t_0, u)$ est un infiniment petit du premier ordre.

Cela posé, on représente la chaleur latente qui fait aller le gaz de D en D′ par

$$\int_{D}^{D'} \Gamma(t_0) f(t_0, u)\, du,$$

lorsque DD′ n'est pas infiniment petit; la quantité sous le signe somme est un infiniment petit du second ordre; l'intégrale est donc nulle.

De plus l'arc D′*b* doit se confondre avec OV, de même que le dernier élément de la courbe BD. Les courbes ψ seraient donc tangentes à OV.

Si l'on considère une partie de la figure assez éloignée de l'axe OV, c'est-à-dire si l'on expérimente sur un gaz assez éloigné d'une pression nulle, on peut se servir de cette hypothèse; c'est bien le cas dont il s'agit.

Comme il a été dit plus haut, l'équation (10) donne lieu à une équation de condition entre les deux variables choisies comme indépendantes, conformément aux règles du calcul différentiel.

Soit $M dx + N dy$, M et N étant des fonctions de x et y. Pour que cette expression puisse être une différentielle exacte de ces variables, il faut que l'on ait

$$\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}.$$

Dans le développement de cette condition on peut joindre à l'équation (10) les équations (1) et (2) et regarder l'une des cinq quantités Q, v, p, t, u comme une fonction de deux des quatre autres; chacune des différentielles dQ, dv, dp, dt, du sera une différentielle exacte. M. Reech a traité

complétement tous ces cas, sans recourir aux deux hypothèses proposées; il ne les a introduites qu'à la fin du calcul. Je simplifierai, en les introduisant dès le commencement, ce qui sera suffisant pour la solution que j'ai en vue.

Je pose

$$Z = \Gamma(t) f(t,u) \quad \text{et} \quad dQ = Q'(t)\, dt,$$

Q' représentant la dérivée de la fonction Q par rapport à sa seule variable; et je prends pour variables indépendantes v et t, afin d'avoir l'équation générale des courbes ψ en u, v, t. De l'équation (10) on tire

$$(17) \qquad du = \frac{Q'(t)}{Z}\, dt + \frac{p}{Z}\, dv;$$

j'exprime que du est différentielle exacte de v et t

$$(18) \qquad \frac{d}{dv}\left[\frac{Q'(t)}{Z}\right] = \frac{d}{dt}\left(\frac{p}{Z}\right);$$

en ayant égard à ce que Z est fonction de t et u, on a

$$\frac{dZ}{dv} = \frac{dZ}{du}\frac{du}{dv}, \quad \frac{dZ}{dt} = \frac{dZ}{du}\frac{du}{dt} + \frac{dZ}{dt},$$

et, d'après les relations données par l'équation (17),

$$\frac{du}{dv} = \frac{p}{Z}, \quad \frac{du}{dt} = \frac{Q'(t)}{Z}.$$

La condition (18) se réduit à celle-ci :

$$(19) \qquad Z\frac{dp}{dt} - p\frac{dZ}{dt} = 0;$$

puis, à cause de la loi de Mariotte,

$$pv = \zeta(t),$$

il vient

$$Z \frac{d}{dt} [\zeta(t)] - \zeta(t) \frac{dZ}{dt} = 0,$$

ou

$$(20) \qquad \frac{d\left[\dfrac{Z}{\zeta(t)}\right]}{dt} = 0.$$

Pour que cette condition soit satisfaite, il faut poser

$$Z = \zeta(t) F(u),$$

F désignant une fonction de u seulement. Portant cette valeur dans l'équation (17), on en tire

$$(21) \qquad F(u)\, du = \frac{Q'(t)\, dt}{\zeta(t)} + \frac{dv}{v}.$$

Le premier membre peut se représenter simplement par dU, et alors l'intégration peut s'effectuer immédiatement

$$(22) \qquad U = \int \frac{Q'(t)\, dt}{\zeta(t)} + L.v.$$

Telle est l'expression cherchée, où U désigne une constante arbitraire. Pour qu'elle soit explicite, il faut que la fonction Q soit déterminée. Je montrerai, dans le paragraphe suivant, comment elle contient la formule de Laplace. Je veux seulement remarquer ici que l'on peut déduire la fonction $Q(t)$ de la connaissance des courbes ψ si elles sont déterminées par expérience.

Pour cela, on calculera $\frac{dv}{v}$ en fonction de t. Soit

$$\frac{dv}{v} = \xi(t)\, dt.$$

De là on tire

$$\xi(t) = -\frac{Q'(t)}{\zeta(t)}$$

et

$$Q(t) = -\int \xi(t)\zeta(t)\,dt.$$

On prendra pour déterminer $\zeta(t)$ la loi de Gay-Lussac, par exemple. Géométriquement, si une courbe ψ est tracée d'après les données de l'expérience, on a le long de cette courbe (*fig.* 12)

$$dQ = -p\,dv, \quad Q' - Q = \int_B^{B'} p\,dv.$$

Si l'on passe du point B au point B', l'aire ABB'A' représente l'accroissement de la fonction Q.

Au point D, où $p = 0$, $t = t_0$, on a, en vertu de l'équation (15),

$$\zeta(t_0) = 0, \quad \text{d'où} \quad Q(t_0) = 0.$$

Donc, en général,

$$Q(t) = \int_D^B p\,dv = \text{aire ADB}.$$

Il n'y aurait donc, comme il a été dit plus haut, ni chaleur, ni force vive latente le long de OX.

Ainsi se trouve établie la place que doivent occuper dans la théorie thermodynamique les courbes de détente et de compression, sans variation de chaleur. Leur étude m'a forcé d'aborder les principales questions de cette théorie. Je crois que la marche générale qui a été suivie permet de mieux saisir ce qu'il y a d'hypothétique dans les théories particulières dont j'ai maintenant à m'occuper. Je vais auparavant examiner à quelles conséquences conduit la nature des courbes de détente déduite de mes expériences.

§ IV. — *Usage des résultats d'expérience décrits dans la première partie.*

1° *Détermination de la fonction* Q.— Dans la première partie, j'ai conclu de l'observation que, lorsqu'un gaz se détend sans variation de chaleur et assez lentement pour ne pas prendre une grande vitesse, sa pression et sa densité sont liées par la formule

$$(1) \qquad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^m,$$

ou, en prenant pour variables la pression et le volume,

$$(2) \qquad pv^m = p_0 v_0^m = u.$$

Telle est l'équation d'une courbe ψ. En suivant la marche indiquée à la fin du paragraphe précédent, on exprimera cette équation en v et t à l'aide de la loi de Gay-Lussac

$$(3) \qquad \frac{pv}{1 + at} = \frac{p_0 v_0}{1 + at_0} = \mathrm{A},$$

ce qui donne

$$(4) \qquad \frac{1 + at}{1 + at_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{m-1} \quad \text{ou} \quad v^{m-1} = (1 + at)^{-1}\mathrm{B},$$

B étant une constante; d'où

$$\frac{dv}{v} = \frac{-\,adt}{(m - 1)(1 + at)};$$

par suite

$$(5) \qquad \mathrm{Q}(t) - \mathrm{Q}(t_0) = \int_{t_0}^{t} \frac{\mathrm{A}\,adt}{m - 1} = \frac{\mathrm{A}a(t - t_0)}{m - 1}.$$

Prenons pour t_0 la température à laquelle $\mathrm{Q}(t_0) = 0$, et

représentons $t - t_0$ par τ, nous aurons

$$(6) \qquad Q(\tau) = M \times \tau,$$

c'est-à-dire que l'accroissement de la force vive est proportionnel à l'accroissement de la température, et que l'échelle la plus simple des températures a pour zéro la température du gaz, où il n'y a plus ni chaleur, ni force vive. Alors τ *est la température absolue.* Elle est proportionnelle à la force vive totale du gaz.

A la température t_0, on a

$$p_0 = 0,$$

et pour conserver à la formule (3) sa généralité, il faut poser

$$1 + at_0 = 0, \quad \text{d'où} \quad t_0 = -\frac{1}{a} = -272^\circ \text{ centigrades.}$$

Ce qui concorde avec les résultats de M. Rankine et autres savants. La valeur de M est donnée par

$$(7) \qquad M = \frac{ap_1 v_1}{(m-1)(1+at_1)},$$

d'où il suit que la force vive totale est proportionnelle au poids du gaz.

2° *Détermination de la fonction* $\Gamma(t)$. — Si le gaz va de B en B′ le long d'une courbe φ (*fig.* 14), il gagne une quantité de chaleur q par unité de poids et perd une quantité de force vive représentée par l'aire ABB′A′. L'équation (16) du § III donne

$$\Gamma(t) = \frac{\text{aire ABB'A'}}{q}.$$

La quantité q n'est pas facile à observer directement ; la seule donnée expérimentale précise sur les quantités de

chaleur employées à modifier un gaz est la chaleur spécifique à pression constante, telle qu'elle a été observée par M. Regnault. Je vais m'en servir pour calculer $\Gamma(t)$ à la température de la glace fondante.

Pour cela, je substitue au chemin BB' le chemin BB''+B''B', de sorte que j'imagine le gaz se dilatant de BB'' à pression constante, et gagnant une quantité de chaleur $C_p\theta_,$, en même temps que sa force vive diminue de l'aire ABB''A''; puis se détendant de B'' en B' sans variation de chaleur en perdant la force vive représentée par l'aire A''B''B'A', et revenant à la température primitive t. La force vive totale se retrouve la même qu'au commencement, les points B et B' étant sur la même courbe φ. Donc

$$(8) \qquad \Gamma(t)\, C_p\,\theta = \text{aire ABB''A''} + \text{A''B''B'A'}.$$

Pour calculer $\Gamma(t)$ à l'aide de cette équation, il faut faire $\theta = 1^\circ$, et la valeur est approximativement dans l'étendue de 1° :

$$(9) \qquad \Gamma(t) = \frac{\text{aire ABB'' B'A'}}{C_p}.$$

On considère l'unité de poids du gaz; soient $AB = p_0$, $OA = v_0$,

$$(10) \qquad \text{aire ABB''A''} = a p_0 v_0.$$

Calculons l'aire A''B''B'A'. Soient $OA'' = v'$, $OA' = v''$, $A'B' = p'$; l'équation de la courbe B''B' d'après l'expérience est

$$pv^m = p_0 v'^m = p_0 v_0^m (1+a)^m;$$

$$\text{aire A'' B'' B'A'} = \int_{v'}^{v''} p\,dv = p_0 v_0^m (1+a)^m \int_{v'}^{v''} \frac{dv}{v^m}$$

$$= \frac{p_0 v_0^m (1+a)^m}{m-1}\left(\frac{1}{v'^{m-1}} - \frac{1}{v''^{m-1}}\right).$$

Pour déterminer v'', il faut avoir l'intersection de BB′ dont l'équation est

$$p_0 v_0 = p' v'',$$

avec la courbe B″B′ dont l'équation est

$$p_0 v'^m = p' v''^m.$$

Pour cela on élimine p' entre ces deux équations et on a

$$v''^{m-1} = v_0^{m-1} (1 + a)^m,$$

d'où

(11) $$\text{aire } A''B''B'A' = \frac{p_0 v_0 a}{m - 1},$$

et enfin

(12) $$\Gamma(t) = \frac{m p_0 v_0 a}{C_p (m - 1)}.$$

3° *Détermination de la chaleur spécifique à volume constant* C_v. — Si sur la *fig.* 14 on suppose que le gaz suive le chemin $B_1 B'' B'$, la force vive totale doit n'avoir pas changé à la fin du trajet, puisque $B_1 B'$ est une courbe d'égale force vive. Or de B_1 en B″ le gaz s'élève de 1° à volume constant, il éprouve un accroissement de force vive $\Gamma(t) C_v$; de B″ en B′ il se détend sans variation de chaleur en perdant une force vive représentée par

$$\text{aire } A''B''B'A' = \frac{a p_0 v_0}{m - 1} \text{ [formule (11)]}.$$

On a donc

(13) $$\Gamma(t) C_v = \frac{a p_0 v_0}{m - 1},$$

et à cause de l'équation (12)

(14) $$C_v = \frac{C_p}{m}.$$

Ainsi le coefficient de détente m est ici, comme dans la théorie de Laplace, le rapport des deux chaleurs spécifiques.

Ire Remarque. — L'équation (7) du § IV peut s'écrire

$$M = \frac{ap_0 v_0}{m - 1};$$

par suite

$$(15) \qquad Q(\tau) = \Gamma(\tau) C_v \tau.$$

De là cet énoncé simple :

La force vive totale d'un gaz est égale au produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par la chaleur spécifique à volume constant rapportée au poids, et par la température absolue.

IIe Remarque. — On peut se demander si le calcul de la chaleur nécessaire pour élever de 1° l'unité de poids d'un gaz, lorsque ses coordonnées suivent une courbe quelconque $\chi(v, p) = 0$, n'est pas possible d'une manière analogue. M. Reech a démontré très-généralement que la connaissance des deux chaleurs spécifiques principales C_p et C_v ne suffit pas.

J'ai donc déterminé la fonction $Q(t)$, l'équivalent $\Gamma(t)$ et la chaleur spécifique à volume constant, à l'aide de trois hypothèses :

1° Les courbes φ sont des hyperboles qui représentent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac appliquées aux gaz en mouvement.

2° Les courbes ψ sont des hyperboles générales $pv^m = \text{const.}$

3° La fonction Q est fonction de la température seule.

Ces hypothèses se présentent comme des faits d'observation, susceptibles d'une précision assez grande pour qu'ils puissent servir de bases dans une théorie ; et si les relations auxquelles elles conduisent peuvent paraître encore des

approximations et des probabilités, elles deviendront des vérités pratiques, quand le nombre et la précision des expériences auront établi solidement ces bases.

Je rapporte ici les valeurs de $\Gamma(t)$ calculées d'après mes expériences, à l'aide de la formule (12) mise sous la forme

$$\Gamma(t) = \frac{m.a.10334,48}{(m-1)C_p\delta.1,293} \text{ en kilogrammètres,}$$

δ désigne la densité du gaz par rapport à l'air, a est le coefficient de dilatation.

On voit qu'il suffit de diviser la quantité $\frac{10334,48}{1,293}$ par les valeurs de $\frac{h'}{h} \times \frac{\delta C_p}{a}$, calculées à la colonne 10 du tableau de la première partie, relatif à la comparaison des gaz.

Air...............	425	kilogrammètres.
Hydrogène....	427	»
Oxyde de carbone...	423	»
Acide carbonique....	395	»
Protoxyde d'azote...	393	»
Acide sulfureux.....	425	»

Les expériences indiquant la constance de δ, a, C_p et m à diverses températures assez écartées, la fonction $\Gamma(t)$ serait indépendante de la température; elle serait l'équivalent de MM. Joule et Mayer.

§ V. — *Solutions particulières du problème de la détente.*

Dans le paragraphe précédent j'ai déduit par le calcul trois propositions, à l'aide de trois hypothèses. Il est évident que, si l'on part de trois de ces six énoncés considérés comme lemmes, on peut retrouver les trois autres comme conséquences. C'est ainsi que je vais me proposer de calculer l'équation des courbes de détente, et il est certain

que je retrouverai la même équation si je prends comme lemmes trois des énoncés précédents, ou bien d'autres énoncés qui en soient des conséquences mathématiques.

Ire Solution. — J'admets les trois hypothèses suivantes :

1° Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac s'appliquent aux gaz en mouvement.

2° La fonction Q ne dépend que de la température.

3° Ses variations sont proportionnelles aux variations de la température.

On a vu dans le § III comment l'équation (22) était une conséquence mathématique de la loi de Mariotte et de la deuxième hypothèse. Je vais maintenant introduire la loi de Gay-Lussac

$$\frac{pv}{1+at} = A,$$

et la troisième hypothèse $Q'(t) = M$, M étant une constante. Alors

$$U = \frac{1}{Aa}\int \frac{M\,adt}{1+at} + L.v,$$

ou

$$\frac{M}{Aa} L(1+at) + L.v = \text{const.},$$

pour $t = t_0$, $v = v_0$. De là

$$\frac{1+at}{1+at_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{Aa}{M}};$$

on retrouve la formule de Poisson, avec $\frac{Aa}{M} = m - 1$, ce qui est l'équation (7) du § IV.

IIe Solution. — *Explication des expériences de la première partie.* — On admet les principes suivants :

1° Il existe un équivalent mécanique d'une calorie E.

2° Quand un gaz change de volume et de pression, sans changer de température, sa force vive reste constante.

3° Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac s'appliquent aux gaz en mouvement.

4° La chaleur spécifique à volume constant est invariable.

Je considère l'unité de poids du gaz (*fig.* 15). Soit B l'état du gaz avant l'expansion avec la pression p, le volume v, la température t. On ouvre l'orifice, de sorte que le gaz se détend brusquement en vertu d'un excès de pression infiniment petit. Ses coordonnées suivent la courbe BB', sans qu'il y ait ni perte ni gain de chaleur : la force vive diminue de l'aire $ABB'A' = pdv$.

Le réservoir est alors fermé, et le gaz reçoit de la chaleur par les parois, jusqu'à ce que la température soit redevenue t ; les coordonnées du gaz remontent de B' en B''.

La courbe BB'' est d'égale température et d'égale force vive.

Le gaz regagne une force vive $-EC_v dt$; on met le signe négatif, parce que dt est négatif. L'équation différentielle de la courbe de détente est donc

$$(1) \qquad pdv = -EC_v dt,$$

avec

$$(2) \qquad \frac{pv}{1+at} = \frac{p_0 v_0}{1+at_0},$$

elle devient

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dv}{v}\left(1 + \frac{ap_0 v_0}{EC_v(1+at_0)}\right),$$

d'où

$$\frac{p}{p'} = \left(\frac{v'}{v}\right)^m$$

avec

$$(3) \qquad m = 1 + \frac{ap_0 v_0}{EC_v(1+at_0)}.$$

Si le gaz sort en vertu d'un grand excès de pression, ses molécules prennent de grandes vitesses ; de là des agitations, des tournoiements après la fermeture du réservoir, qui disparaissent en se transformant en une quantité équivalente de chaleur. Il faut donc moins de chaleur extérieure pour ramener le gaz à sa température initiale, que si ces agitations n'eussent pas existé ; par suite la courbe suivie par le gaz est dans l'angle B′BB″.

III[e] Solution de M. Clausius (*Annales de Chimie et de Physique*, 1852). — Il admet le premier et le troisième des principes précédents, et au lieu du second il prend celui-ci, qui lui est analogue.

Dans les gaz le travail intérieur, celui qui est équivalent à la chaleur latente employée à surmonter la cohésion, est négligeable devant le travail extérieur $\int p dv$.

Son équation fondamentale résulte de l'application du premier principe au cycle de Carnot (§ III) (*fig.* 12) :

$$(4) \qquad \frac{\text{aire}\, BB'B'_1B_1}{q'-q} = E.$$

Il en déduit la différentielle de la chaleur totale, et en l'égalant à zéro et intégrant, il trouve

$$(5) \qquad \frac{1+at}{1+at_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{ap_0v_0}{C_vE(1+at_0)}}.$$

IV[e] Solution de M. Bourget (*Annales de Chimie et de Physique*, 1859). — L'unité de poids du gaz se détend infiniment peu de B en B′ (*fig.* 15), sans variation de chaleur. On peut substituer à ce chemin infinitésimal le chemin BB_1B' ; on introduit ainsi les deux chaleurs spécifiques principales C_p et C_v.

De B en B_1 le gaz perd, en s'abaissant de θ degrés, une quantité de chaleur $C_v\theta$.

De B_1 en B' le gaz gagne, en s'élevant de θ' degrés, une quantité de chaleur $C_p\theta'$.

Donc, puisque la chaleur totale n'a pas changé de B en B', on a

$$(6) \qquad C_v\theta = C_p\theta'.$$

Pour obtenir θ et θ' en fonction de p et v, on emploie l'équation (2) en la différentiant successivement avec v constant, puis avec p constant. De là

$$(7) \qquad C_v v dp + C_p p dv = 0$$

et

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^m,$$

avec

$$(8) \qquad m = \frac{C_p}{C_v}.$$

Il est visible que l'équation (6) est identiquement l'équation (8) du § Ier, donnée par Poisson à l'aide du même raisonnement. Mais il y a une différence capitale entre les deux manières de voir. C'est que dans celle de Poisson on ne suppose pas que la variation du gaz soit nécessairement infiniment petite, tandis que dans la dernière cette supposition est nécessaire. Le raisonnement de M. Bourget est entièrement conforme à la théorie thermodynamique. De B en B_1 la force vive du gaz diminue de $EC_v\theta$; de B_1 en B' elle diminue d'une part de l'aire $AB_1B'A'$, de l'autre elle augmente de $EC_p\theta'$. De B en B' le long de la courbe ψ, la force vive diminue de $ABB'A'$. En égalant ces deux expressions de la variation de la force vive, on a

$$EC_v\theta + \text{aire } AB_1B'A' - EC_p\theta' = \text{aire } ABB'A'$$

ou

$$E(C_v\theta - C_p\theta') = \text{aire } B_1BB'.$$

Le second membre est infiniment petit par rapport aux autres termes, de sorte qu'à la limite

$$C_v\theta - C_p\theta' = 0.$$

On voit clairement pourquoi cette égalité cesse d'avoir lieu, dès que le chemin BB′ n'est plus infiniment petit.

Le mode de calcul de M. Bourget suppose l'application de l'équation (2) au gaz en mouvement, comme les précédents, et la constance du rapport des deux chaleurs spécifiques. Cette constance ne saurait être regardée comme l'expression des résultats de l'expérience, sans le concours des hypothèses exposées plus haut. Il en serait de même de toute équation fondamentale, où l'on considérerait d'une manière analogue un chemin différent de ceux que l'on a fait suivre aux coordonnées du gaz dans les solutions précédentes.

Je conclus de cette analyse que la loi de la détente, telle qu'elle a été exprimée dans la première partie, comme un résultat de l'observation, peut être calculée à l'aide de quelques-unes des hypothèses suivantes.

1° La quantité de chaleur totale contenue dans un gaz est fonction de la pression et du volume pris comme variables indépendantes (Laplace et Poisson).

2° Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac s'appliquent aux gaz en mouvement.

3° Le rapport $m = \frac{dp}{p} : \frac{d\rho}{\rho}$ est constant pour le même gaz.

4° Quand un gaz en mouvement ne change pas de température, sa force vive est constante.

5° La variation de la force vive d'un gaz est proportionnelle à la variation de la température.

6° Le coefficient de détente est égal au rapport des deux

chaleurs spécifiques principales du gaz :

$$m = \frac{C_p}{C_v}.$$

7° L'équivalent mécanique de la chaleur est constant.

8° Dans les gaz le travail intérieur est négligeable devant le travail extérieur.

Laplace et Poisson ont admis les hypothèses (1), (2), (3), (6), mais l'hypothèse (3) suffit pour la loi de la détente $p = A\rho^m$. Les autres ont pour résultat d'introduire les chaleurs spécifiques.

M. Clausius a admis les hypothèses (2), (7), (8).

M. Bourget a admis les hypothèses (2), (3), (6).

En admettant (2), (4), (5), on obtient la loi de la détente à l'aide de la formule générale de M. Reech.

Enfin, sans recourir à cette formule, on y arrive simplement à l'aide des hypothèses (2), (4) et (7), qui me paraîtraient les plus convenables, à cause de la simplicité de la solution, si la constance de C_v était obtenue par l'expérience.

Si on laisse de côté l'hypothèse (1) qui n'est d'aucune utilité pour le problème particulier de la détente, on peut à l'aide des hypothèses (2), (4), (5) arriver par le calcul aux propositions (3), (7), (6), (8). Ainsi s'explique comment des calculs différents par la forme conduisent au même résultat.

RÉSUMÉ.

Dans la première partie de ce travail, j'ai déduit de l'observation les résultats suivants :

1° Lorsqu'un gaz s'écoule d'un réservoir dans l'atmosphère ou dans un autre réservoir dans un temps très-court,

il se produit une oscillation à l'orifice, quand l'excès de pression est assez petit.

2° Si l'on ferme l'orifice, lorsque l'équilibre de pression est établi de part et d'autre, un nouvel excès de pression est produit par la chaleur empruntée aux parois, et le rapport de cet excès à l'excès initial ne dépend que de ce dernier, quand on change la pression totale.

3° Lorsque l'excès initial de pression est assez grand, la pression et la densité ne satisfont pas à une relation de la forme parabolique

$$p = A\rho^m.$$

La densité décroît plus rapidement.

En appliquant le raisonnement au second résultat, on conclut :

4° Lorsque la détente du gaz s'effectue sans variation de chaleur, et sans que les molécules prennent de grandes vitesses, la pression et la densité satisfont à une relation de ce genre.

Il est évident que la loi d'une telle détente ne peut être observée directement, et qu'on peut seulement la déduire de quelques expériences qui s'y rattachent.

Il est évident aussi que la loi de compression dans les mêmes conditions est la même.

J'ai appelé coefficient de détente et de compression la quantité

$$m = \frac{\left(\frac{dp}{p}\right)}{\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)} = \frac{\log p - \log p_0}{\log \rho - \log \rho_0}.$$

La détermination expérimentale de ce coefficient pour divers gaz m'a conduit à l'énoncé suivant, qui contient la

loi de Dulong lorsqu'on y suppose

$$m = \frac{C_p}{C_v},$$

et lorsqu'on introduit la température à l'aide de la loi de Gay-Lussac :

5° Lorsqu'un gaz éprouve une petite diminution de pression par suite d'une détente sans variation de chaleur, la quantité de chaleur qu'il reçoit sans changement de volume, pour revenir à sa température primitive, produit une petite augmentation de pression, proportionnelle à la diminution initiale, au coefficient de dilatation à pression constante et inversement proportionnelle à la chaleur spécifique à pression constante rapportée à l'unité de volume.

Dans la loi de Dulong, on suppose que le coefficient de dilatation est le même pour tous les gaz.

Si on appelle h la diminution initiale de pression, et h' l'augmentation finale due à l'échauffement, on a

$$\frac{h'}{h} = \frac{m - 1}{m};$$

de sorte que cet énoncé exprime une relation simple entre le coefficient de détente, le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique à pression constante rapportée à l'unité de volume.

Ainsi pour les gaz simples et l'oxyde de carbone le coefficient de détente a la même valeur.

Dans la seconde partie, j'ai étudié le problème de la détente d'un gaz, sans variation de chaleur, en comparant l'ancienne théorie du calorique à la théorie moderne de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique. Cette dernière explique seule tous les faits observés, par exemple l'influence que les vitesses imprimées aux molécules gazeuses

exercent sur la loi de la détente. Le calcul ne s'applique qu'au cas plus simple où la détente s'effectue sans que les molécules prennent des vitesses appréciables. Laplace et Poisson ont fait ce calcul sans avoir égard à l'effet de ces vitesses, parce que la théorie du calorique ne l'indiquait pas. La théorie moderne et les faits observés en montrent l'importance.

J'ai abordé cette théorie en suivant la marche très-générale de M. Reech, et j'ai été conduit par des relations analytiques basées sur un axiome, et finalement sur l'interprétation la plus simple des résultats de l'observation, à une équation générale de la courbe de détente. Cette équation contient deux fonctions implicites, dont la détermination est nécessaire pour achever le calcul. L'une d'elles peut être représentée approximativement par la loi de Gay-Lussac, et l'autre ne peut être connue par des expériences directes. Elle peut l'être indirectement si l'on admet la loi de la détente, telle qu'elle ressort de mes expériences. J'ai été ainsi amené à exprimer la force vive totale d'un gaz en fonction de la température, à déterminer l'équivalent mécanique d'une calorie, en fonction de la chaleur spécifique à pression constante, et enfin à reconnaître que le coefficient de détente est égal au rapport des deux chaleurs spécifiques principales du gaz. J'ai voulu donner ainsi un exemple de l'application de l'expérience à la détermination de quelques-unes des fonctions importantes de la théorie thermodynamique.

Revenant alors à la comparaison des solutions diverses du problème de la détente, j'ai reconnu qu'indépendamment de toute idée sur la nature même de la chaleur, la loi que j'ai exprimée dans la première partie, comme un résultat de l'observation, peut être déduite par le calcul de trois hypothèses.

Les différents calculs qui ont été faits reposent sur des

hypothèses analogues, et on s'explique ainsi comment ils conduisent aux mêmes résultats.

Si l'on considère que ces hypothèses sont l'interprétation naturelle des faits, on reconnaît dans cet ensemble d'idées des principes qui doivent désormais guider toute application des gaz aux machines motrices. Leur extension à la mécanique générale paraît devoir être une des sources les plus fécondes des découvertes futures.

EXPÉRIENCES

Entreprises pour rechercher s'il y a émission de gaz azote pendant la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles. — Rapport existant entre le volume d'acide décomposé et celui de l'oxygène mis en liberté;

Par M. BOUSSINGAULT.

PREMIÈRE PARTIE.

Les fonctions que les parties vertes des végétaux exercent sur l'atmosphère ont été peu étudiées depuis les mémorables travaux de Théodore de Saussure. La séparation des éléments de l'acide carbonique par les feuilles que le soleil éclaire, l'assimilation du carbone, l'élimination de l'oxygène, sont encore aujourd'hui l'expression générale des phénomènes découverts dans le cours du siècle dernier. Ainsi l'on n'a pas une notion suffisamment précise sur le rapport qui existe entre le volume de l'oxygène éliminé et celui du gaz acide carbonique décomposé. Il est vrai qu'en faisant vivre des plantes herbacées dans une atmosphère dont il connaissait la constitution, Théodore de Saussure a vu qu'il y a fixation d'oxygène en même temps

que fixation de carbone, de sorte que l'oxygène mis en liberté par la lumière a un volume notablement inférieur au volume du gaz acide carbonique d'où il émane. Voici, au reste, les résultats de quatre expériences exécutées par l'éminent physiologiste (1) :

	ACIDE CARBONIQUE disparu.	OXYGÈNE apparu.	AZOTE apparu.
	cc	cc	cc
I. Pervenche.	431	292	139
II. Menthe aquatique.....	309	224	86
III. Salicaire.	149	121	21
IV. Pin..................	306	246	20
V. Cactus opuntia........	184	126	57

En moyenne, les plantes, en assimilant le carbone de 1379 centimètres cubes de gaz acide carbonique, auraient mis en liberté 1009 centimètres cubes de gaz oxygène; par conséquent il y en aurait eu 370 centimètres cubes de fixés dans leur organisme, puisque le gaz acide carbonique renferme précisément son volume d'oxygène. Toutefois de ces résultats il n'est pas permis de conclure que les parties vertes retiennent une fraction de l'oxygène appartenant à l'acide carbonique qu'elles dissocient sous l'influence solaire, parce que ce n'étaient pas seulement les feuilles qui fonctionnaient dans l'atmosphère, mais la totalité des organes du végétal. Or on sait que les parties des végétaux qui ne sont pas colorées absorbent l'oxygène. Il pourrait donc arriver, alors même que les feuilles éclairées par le soleil formeraient un volume de gaz oxygène égal ou même supérieur à celui de l'acide carbonique qu'elles décomposent, que le volume *mesuré* fût inférieur, par la raison que

(1) Théodore de Saussure, *Recherches sur la végétation*, p. 39; Paris, 1804.

les racines auraient absorbé une certaine quantité de ce gaz; aussi la conclusion à laquelle Théodore de Saussure s'est arrêté, à savoir, « que les plantes, en décomposant le gaz acide carbonique, s'assimilent une partie de l'oxygène de cet acide (1), » ne saurait s'appliquer qu'à l'ensemble du végétal et nullement aux feuilles fonctionnant comme parties vertes. Il plane d'ailleurs sur l'exactitude des expériences que je viens de citer, un doute regrettable, fondé sur l'apparition constante du gaz azote, et cela en quantité considérable : 323 centimètres cubes pour les 1379 centimètres cubes d'acide carbonique disparus, volume d'azote qui représente à très-peu près le volume d'oxygène que les plantes auraient assimilé. De sorte que si l'on suppose que, par suite d'une disposition vicieuse des appareils, il y a eu diffusion lente entre l'air confiné et l'air extérieur, on tire une conséquence tout opposée, puisque alors le gaz acide carbonique aurait fourni un volume d'oxygène égal à son volume initial.

Théodore de Saussure n'a pas été frappé de cette apparition de gaz azote; il s'est borné à faire remarquer que le volume de ce gaz approche de celui de l'oxygène fixé; il en a considéré la production comme liée à la décomposition de l'acide carbonique et il a admis comme démontré « que les feuilles, en exhalant du gaz oxygène, laissent toujours dégager du gaz azote, presque en proportion du gaz acide qu'elles décomposent (2). »

Lorsque Théodore de Saussure exécutait ses recherches, la constitution intime des végétaux était si imparfaitement connue, qu'il n'y a pas lieu de s'étonner que l'habile observateur attribuât cet azote « à la substance même de la plante; » mais maintenant il est facile d'établir qu'en ce qui concerne l'apparition de ce gaz, les observations de

---

(1) Théodore de Saussure, *Recherches sur la végétation*, p. 59.
(2) Théodore de Saussure, *Recherches sur la végétation*, p. 57.

Théodore de Saussure laissent à désirer. Il suffira de montrer que les sept plants de pervenche pesant, supposés secs, 2gr,707, n'ont jamais pu trouver « dans leur propre substance » 139 centimètres cubes de gaz azote.

2gr,707 de pervenche sèche ne contiennent pas au delà de 0gr,068 d'azote.

139 centimètres cubes de gaz azote, mesurés à 21°, deviennent à 0°, 129 centimètres cubes et pèsent 0gr,162. Ainsi les plants, après avoir vécu pendant sept jours, après avoir grandi, en assimilant le carbone de 431 centimètres cubes d'acide carbonique (t. 21°), auraient fourni 0gr,16 d'azote, c'est-à-dire près de trois fois autant qu'ils en renfermaient alors que leur poids était moindre; l'azote apparu dans cette circonstance était donc accidentel. Cependant, je m'empresse de le reconnaître, depuis Saussure, les observateurs qui ont étudié l'action des parties vertes sur le gaz acide carbonique, ont constaté l'impureté du gaz oxygène qu'elles émettent. Un chimiste agricole des plus distingués, M. Daubeny, n'a jamais obtenu cet oxygène exempt d'azote (1). Suivant M. Drapper, dans 100 de gaz élaboré par le *Pinus tæda*, le *Poa annua*, il n'y avait pas moins de 22 à 49 d'azote (2).

Les recherches les plus récentes sur ce sujet sont dues à MM. Cloëz et Gratiolet; elles ont été dirigées avec beaucoup d'habileté. Dans de l'eau privée d'air par l'ébullition et légèrement imprégnée d'acide carbonique, acide que l'on pouvait renouveler, on a mis, en juillet, huit tiges de *Potamogeton perfoliatum*, ayant un volume de 184 centimètres cubes. Chaque jour on recueillait, pour l'analyser, le gaz dégagé par l'action de la lumière (3).

---

(1) Daubeny, *Transactions philosophiques*, année 1839.

(2) Drapper, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 114.

(3) Cloez et Gratiolet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 41.

	VOLUME du gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$.	COMPOSITION POUR 100 PART.	
		Oxygène.	Azote.
Premier jour.	348^{cc}	84,30	15,70
Deuxième jour............	569	86,21	13,79
Troisième jour............	624	88,00	12,00
Quatrième jour.	315	89,74	10,26
Cinquième jour..........	226	90,47	9,53
Sixième jour..............	162	92,85	8,15
Septième jour.	120	95,66	4,34
Huitième jour.	86	97,10	2,90

Il y a eu, comme on voit, une sorte d'épuration du gaz oxygène à mesure que l'expérience se prolongeait, exactement comme si de l'azote retenu dans le tissu végétal ou dans l'eau eût été successivement expulsé par l'oxygène dégagé.

Dans l'été de l'année 1844, je fis, de mon côté, de nombreuses tentatives pour préparer du gaz oxygène au moyen des parties vertes des végétaux, submergées dans de l'eau faiblement acidulée par l'acide carbonique. Toutes les précautions que pouvait me suggérer l'habitude que j'avais acquise dans ce genre d'expériences, l'expulsion de l'air par l'ébullition, l'intervention du vide, furent prises sans le moindre succès. Les résultats auxquels je parvins sont d'accord avec ceux de MM. Cloëz et Gratiolet et en opposition avec ceux de M. Drapper, en ce sens que l'oxygène s'épurait à mesure qu'il continuait à être produit; mais il me fut impossible de recueillir de ce gaz privé d'azote. En opérant sur des feuilles de pêcher exposées pendant trois heures au soleil, je recueillis, au commencement, de l'oxygène dont 100 renfermaient 12 d'azote.

A la fin, de l'oxygène dont 100 renfermaient 5 d'azote.

Je renonçai à ces tentatives restées jusque-là infruc-

tueuses, après une expérience par laquelle certainement j'aurais dû commencer. Cette expérience portait sur des feuilles de lilas. On monta deux appareils exactement semblables, contenant l'un et l'autre 2 litres d'eau de source imprégnée d'acide carbonique, après avoir été privée d'air par l'ébullition. Les précautions prises pour exclure l'azote avaient été les mêmes de part et d'autre. L'un des appareils, dans lequel on avait placé dix feuilles de lilas, resta au soleil pendant deux heures. Le gaz oxygène enlevé par la combustion vive du phosphore, l'acide carbonique absorbé par la potasse, on a eu pour résidu 5 centimètres cubes d'azote que l'on pouvait raisonnablement attribuer à la plante.

Le second appareil avait aussi été exposé au soleil pendant deux heures; les moyens de fermeture étaient les mêmes, on manœuvra de la même manière. Le gaz recueilli, l'acide carbonique et le peu de gaz oxygène qu'il renfermait ayant été absorbés, on mesura 4 centimètres cubes de gaz azote.

J'avais acquis, par cette expérience, la preuve de la difficulté de se débarrasser de l'air dissous dans l'eau ou confiné dans le tissu des plantes. La question de savoir si l'émission du gaz azote est liée au phénomène de la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux, ne me paraissait pas résolue, et je restai convaincu que, pour l'aborder avec quelque chance de succès, il fallait avoir recours à une méthode diamétralement opposée à celle que l'on avait suivie et que moi-même j'avais adoptée. Je pensai que l'on obtiendrait des résultats beaucoup plus certains en n'éliminant rien, mais en dosant tout : les gaz dégagés par l'action solaire, les gaz appartenant au végétal, les gaz dissous dans l'eau. Cette méthode devait d'ailleurs permettre de déterminer rigoureusement le rapport du volume de l'acide carbonique décomposé par les feuilles au volume de l'oxygène libéré

pendant cette décomposition, et s'il y avait ou non apparition de gaz azote.

Je fais usage de trois appareils semblables, d'une construction simple, fonctionnant simultanément. Je les désignerai par les numéros d'ordre 1, 2 et 3 (1).

Par le n° 1 on extrait l'atmosphère de l'eau employée dans l'expérience.

Par le n° 2 on extrait immédiatement l'atmosphère de l'eau, plus l'atmosphère confinée dans le tissu des feuilles.

Par le n° 3, que l'on expose au soleil, on extrait les gaz dégagés par l'action solaire, mêlés aux atmosphères de l'eau et des feuilles plus ou moins modifiées.

L'extraction des atmosphères a lieu par une ébullition dans le vide; les gaz expulsés sont rassemblés dans un petit ballon, appendice de l'appareil; puis, quand on juge l'extraction terminée, on fait passer, en développant une formation instantanée de vapeur, les gaz réunis dans l'appendice dans une cloche graduée placée sur une cuve à mercure.

Un des appareils, dans sa disposition générale, est représentée (*Pl. IV*, *fig.* 1). C'est un ballon de verre A, à l'orifice duquel est adapté un tube plié à angle droit *bc* uni par un caoutchouc *d* à un autre tube *e*, dont une des extrémités légèrement courbée pénètre par l'ouverture *f* à environ 1 centimètre du fond du ballon *g*, le bouilleur, ayant le tiers de la capacité du ballon A. De la deuxième ouverture *h*, part un tube *i* courbé de manière que son extrémité inférieure puisse être engagée sous une éprouvette graduée, posée sur une cuve à mercure comme on l'a ponctuée (*fig.* 1). Le tube *i* est incliné de 45° jusqu'en *i'*, où il devient vertical. La hauteur perpendiculaire de la courbure supérieure de *i* à la surface du mercure de la cuve est de $0^m,80$. Le ballon A est posé

(1) Je me plais à reconnaître que dans les dispositions que j'ai adoptées pour établir ces appareils, je me suis inspiré des moyens ingénieux employés par M. Bunsen pour extraire les gaz des eaux minérales.

sur un fourneau. Le bouilleur *g* est suspendu à un support à pince mobile, de façon que l'on puisse en chauffer le fond avec la flamme d'une lampe à l'alcool. Sur le caoutchouc *d* liant les deux tubes de verre *bc* et *e*, est une pince à vis, en laiton, agissant sur le caoutchouc, pour interrompre ou établir la communication entre le ballon A et le bouilleur *g*.

Quand de la vapeur afflue par le tube *i*, le rapide refroidissement occasionné par le contact du mercure amènerait la rupture de l'extrémité du tube de verre si l'on ne prenait pas la précaution de la revêtir d'un tube de caoutchouc lié en i''', et qui dépasse l'orifice du verre de 2 centimètres. Cette saillie en caoutchouc est d'ailleurs indispensable, parce que, à certaines périodes des opérations, on est obligé de fermer l'orifice du tube *i* quand il est plein de mercure. La fermeture i^{v} a lieu au moyen d'une pince à ressort, en acier (*fig.* 6).

La plus grande difficulté que j'aie eu à surmonter dans l'établissement de cet appareil a été de trouver un système de fermeture pour les orifices du ballon A et du bouilleur *g*. Ces fermetures devaient subir la température de l'eau bouillante, et même pendant quelques instants une température un peu supérieure sur le ballon A, et résister, ainsi échauffées, à une assez forte pression soit de l'intérieur, soit de l'extérieur, dans tous les cas elles devaient être absolument imperméables aux gaz. En un mot, le mode de fermeture ne pouvait être acceptable, qu'autant qu'il permettait de conserver le vide. J'ai dû naturellement renoncer à l'emploi de tubes en caoutchouc vulcanisé d'un diamètre assez fort pour embrasser les cols des ballons, par la raison que cette matière absorbe promptement l'oxygène. Les bouchons en liége, alors même qu'ils sont maintenus à l'extérieur par une coiffe en caoutchouc, ne conviennent en aucune façon. D'abord le liége renferme de l'air, par conséquent il en donne; ensuite, par l'action continue de la vapeur d'eau, il

se contracte, durcit, et bientôt la fermeture n'a réellement lieu que par l'enveloppe qui le maintient; mais elle n'offre plus alors assez de solidité pour résister à la pression.

En combinant le liége et le caoutchouc, je suis parvenu à clore solidement l'orifice des ballons, à ce point qu'ils gardent le vide pendant plusieurs semaines. Les fermetures, telles que je les pratique, n'exigent plus de ligatures mobiles; elles dispensent de l'emploi du caoutchouc vulcanisé, et, si je ne m'abuse, elles remplaceront avec avantage, dans le plus grand nombre de cas, les fermetures mastiquées dans la construction de certains instruments de physique; je suis persuadé qu'elles deviendront usuelles dans les laboratoires.

On prépare en caoutchouc faiblement vulcanisé, d'une épaisseur de 3 millimètres, de petits manchons (*fig.* 7) qui doivent envelopper les bouchons en liége. D'un côté, sur une longueur de 7 à 8 centimètres, ils ont un diamètre extérieur égal au diamètre intérieur du col des ballons où ils doivent être ajustés; l'autre extrémité est rétrécie de manière à recouvrir, sans laisser de plis, les tubes adducteurs *bc*, *ef*, *i*. Ces manchons, comme tous les conduits en caoutchouc adaptés à l'appareil, sont désulfurés par la potasse, lavés à grande eau, puis plongés pendant vingt-quatre heures au moins dans de l'eau fortement acidulée par de l'acide acétique afin de détruire tout vestige d'alcali, et enfin lavés à l'eau distillée pour enlever l'acide.

Pour établir une fermeture, on fait entrer dans le manchon un bouchon de liége percé et traversé par le tube de verre dont l'extrémité pénètre dans l'intérieur du prolongement aminci : on fait deux ligatures en *kk'*, comme on le voit dans la *figure* 7. Après avoir coupé en biseau le caoutchouc qui dépassait les ligatures, le tube de verre reste nu et en saillie *l'* sur une longueur de quelques millimètres.

Le manchon n'est pas tellement ajusté sur le bouchon dont on a d'ailleurs arrondi les angles, qu'il ne reste pas un peu d'air enfermé entre le liége et le caoutchouc qui l'enve-

loppe, mais ce n'est pas là un inconvénient, c'est plutôt un avantage, parce qu'en se dilatant par la chaleur, le matelas d'air interposé contribue à la fermeture. Pour clore, on graisse très-légèrement la surface du caoutchouc; on l'enfonce perpendiculairement dans le col du ballon. Tel est le système de fermeture employé pour le ballon A, ballon que l'on bouche et que l'on débouche à chaque opération. C'est par le même système que l'on ferme les deux orifices *f*, *h* du bouilleur *g*; mais, comme les fermetures sont permanentes, que, par suite de la colonne de mercure que la vapeur doit soulever dans la cuve, la pression exercée de l'intérieur à l'extérieur peut devenir assez forte pour déplacer les bouchons, il est prudent de les assujettir en les couvrant d'un morceau de vessie mouillée plié en double et fixé par deux ligatures, l'une embrassant le col du ballon, l'autre le tube de verre là où se termine le caoutchouc. La vessie, en séchant, se retire, durcit, et c'est exactement comme si le bouchon était maintenu sur les tubulures du ballon par une enveloppe en corne. Des bouilleurs dont les ouvertures étaient consolidées de cette façon, ont servi pendant plusieurs mois sans exiger de réparation.

Pour bien faire saisir l'ensemble du procédé, je décrirai une expérience dans tous ses détails.

Préparation de l'eau destinée aux expériences, remplissage des ballons. — On fait passer dans de l'eau un courant soutenu de gaz acide carbonique traversant d'abord une colonne de fragments calcaires et lavé ensuite dans une solution de bicarbonate de soude reposant sur un dépôt de cristaux du même sel.

L'eau destinée aux expériences ne doit pas être trop chargée de gaz acide carbonique, parce qu'alors elle changerait trop facilement de composition, par suite du dégagement de l'acide pendant qu'on la transvase.

Il suffit d'ajouter à de l'eau distillée bien aérée que l'on

veut aciduler de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$ de son volume d'eau saturée de gaz acide carbonique. Le mélange a lieu dans un grand flacon ayant un robinet (*fig.* 8) auquel on adapte par un caoutchouc un tube de verre *o* assez long pour pénétrer au fond du ballon que l'on va remplir. L'eau saturée étant ajoutée, on mêle avec une baguette d'osier et l'on ferme le vase jusqu'au moment où l'on procédera au remplissage.

Dans une expérience, on se sert de trois ballons de capacité peu différente.

Le ballon n° 1, qui reçoit de l'eau seulement;

Le ballon n° 2, qui reçoit de l'eau et des feuilles, dont on doit extraire les atmosphères;

Le ballon n° 3, qui recevra aussi de l'eau et des feuilles, mais dont on n'extraira les atmosphères qu'après l'exposition au soleil.

Les feuilles arrachées, on en coupe les pétioles; elles ont, autant que faire se peut, des surfaces égales. Sur l'un des plateaux d'une balance, on en place un certain nombre; on équilibre en mettant des poids sur l'autre plateau. C'est là un poids approché, dont il faut se contenter, parce que le poids d'une feuille n'est jamais stationnaire. On enlève les poids et on leur substitue le même nombre de feuilles. Il arrive rarement qu'il y ait égalité; alors on retranche ou on ajoute des fragments de feuilles, de manière à établir l'équilibre. Si on ne connaît pas rigoureusement en procédant ainsi, même en opérant très-rapidement, le véritable poids des feuilles, on est certain que le poids est égal de part et d'autre, et c'est là l'essentiel.

Les feuilles de chaque série sont mises une à une dans un plat en porcelaine, et lavées avec une éponge fine trempée dans l'eau acidulée par l'acide carbonique, dans le double but d'enlever la poussière et de les mouiller pour empêcher l'air d'adhérer à leur surface. Ordinairement elles gardent une très-mince couche d'air adhérente qui est la même

pour les deux séries sur lesquelles on opère. Cet air se confond avec celui de leur atmosphère. Le lavage est exécuté fort rapidement; il est bon qu'il le soit par deux opérateurs agissant chacun sur une série de feuilles.

Aussitôt qu'une feuille a été passée à l'éponge, on l'introduit dans le ballon.

Les ballons A ont été pesés vides avec leur bouchon, auquel est fixé le tube *bc*. Une fois que les feuilles y sont introduites, on les remplit d'eau acidulée.

Voici comment on procède, afin d'avoir dans les trois vases de l'eau également chargée d'acide carbonique.

Après avoir ouvert le robinet du flacon (*fig.* 8) dans lequel est l'eau acidulée, on fait pénétrer jusqu'au fond du ballon le tube de verre *o* par où coule l'eau. Le premier et le deuxième ballon ne sont remplis qu'à moitié; le troisième ballon l'est entièrement; puis on achève de remplir successivement le deuxième et le premier ballon.

Les ballons pleins d'eau acidulée sont placés momentanément sur des supports.

Le ballon n° 1 ne contient que de l'eau; les ballons 2 et 3, de l'eau et des feuilles, sur lesquelles çà et là on voit quelques bulles d'air; on les fait sortir à l'aide d'un fil en platine, plié comme le montre la *figure* 9. Le fil, par sa flexibilité, permet de détacher les bulles partout où elles sont. Après avoir rempli les ballons jusqu'à ce que le liquide déborde, on les ferme en enfonçant le bouchon en caoutchouc. La pression chasse de l'eau dans le tube *bc*, et afin que le tube reste plein, alors que cessera cette pression, on place à son extrémité *c* un petit tube en caoutchouc que l'on maintient *relevé* par un fil de laiton contourné en spirale. On pourrait peser les ballons pleins aussitôt après avoir enlevé le tube de caoutchouc contourné. Mais comme il est préférable de faire les pesées quand on monte les trois appareils, après avoir ôté le caoutchouc d'un ballon rempli, on plonge l'extrémité *c* du tube *bc* dans un petit verre à pied

plein d'eau prise dans le flacon (*fig.* 8); le ballon est alors dans la position où on le voit (*fig.* 3).

Avant de procéder à une expérience, avant d'ajuster les ballons pleins de liquide au bouilleur *g*, il faut faire le vide dans ce bouilleur et expulser l'eau qui y a été accumulée dans une expérience antérieure.

Voici comment on atteint ce double but :

Le caoutchouc *d* (*fig.* 1) qui établit la communication du ballon A avec le bouilleur *g*, est fermé. La fermeture a lieu au moyen d'une pince à vis (*fig.* 11 et 12), formée de deux lames rigides de laiton pouvant être rapprochées par les vis *v*, *v'*. Le caoutchouc une fois solidement pincé, on porte et on maintient à l'ébullition l'eau qui est dans le bouilleur *g*, en la chauffant avec une lampe à l'alcool. La vapeur se dégage par le tube $ii'i''$, dont l'extrémité doit être plongée dans une cuve à mercure. Pour expulser l'eau restée dans le bouilleur, on ajuste à l'orifice béante du caoutchouc *d* un tube de verre courbé à angle droit, dont l'extrémité la plus longue plonge dans de l'eau contenue dans un vase. En desserrant graduellement la pince placée en *d*, l'eau du bouilleur *g* monte par le tube *c* et se rend dans le vase, pressée qu'elle est par la vapeur qui cesse de sortir par le tube $ii'i''$, à cause de la pression exercée par le mercure de la cuve. L'ouverture du tube étant à 1 centimètre du fond du bouilleur *g*, la vapeur produite passe par ce tube quand l'eau chaude est descendue à ce niveau; c'est alors que l'on ferme de nouveau le caoutchouc *d* en serrant la pince. La vapeur n'ayant plus d'issue en *d*, sort de nouveau par le tube $ii'i''$; on la laisse passer pendant un instant, puis on retire la lampe de dessous le bouilleur *g*. Par l'effet du refroidissement, le mercure de la cuve s'élève dans le tube $ii'i''$, et comme, par suite de cette élévation, la pression diminue dans le ballon *g*, l'eau chaude qui y est encore renfermée continue à bouillir, et de l'eau provenant de la vapeur condensée repose au-dessus de la colonne de mercure dans le tube $ii'i''$.

Il convient d'empêcher cette eau de condensation de s'accumuler sur la colonne de mercure; pour cela, on refroidit le bouilleur *g* en le trempant avec précaution dans de l'eau froide que contient une casserole que l'on tient à la main. Comme il est facile de le prévoir, l'eau amassée dans le tube bout et va se condenser dans le ballon, parce qu'elle est plus chaude que l'eau que l'on refroidit.

On marque par un index la hauteur à laquelle parvient la colonne de mercure dans le tube $ii'i''$, afin de s'assurer si l'appareil garde le vide.

Le vide étant fait dans le bouilleur *g*, on adapte au caoutchouc *d* le tube du ballon dans lequel se trouve l'eau seule ou l'eau et les feuilles dont on doit recueillir les atmosphères.

Avant, les ballons pleins ont été pesés après avoir été essuyés; en déduisant le poids d'un ballon vide muni de son tube *bc*, on a celui de la matière contenue : de l'eau, s'il s'agit du ballon n° 1; de l'eau et des feuilles, s'il s'agit des ballons n° 2 et n° 3. En retranchant le poids des feuilles, on a le poids de l'eau contenue dans ces deux derniers vases.

Pour adapter au bouilleur *g* un ballon A plein de liquide, sans introduire d'air, on relève l'extrémité du caoutchouc *d* dont le milieu est pincé, et, au moyen d'une pissette, on remplit d'eau l'intérieur de cette extrémité; c'est alors que l'on introduit dans la partie du caoutchouc *d* le tube *bc*; l'eau distillée que l'on avait mise en *d* est expulsée en grande partie; il n'en reste qu'un volume tout à fait négligeable. On assujettit solidement l'extrémité *c* du tube *bc* dans le caoutchouc par une ligature, et on établit le ballon A sur un fourneau.

La *figure* 1 représente l'ensemble de l'appareil au moment où on va le faire fonctionner.

L'extrémité courbée i'' du tube $ii'i''$ est ouverte et engagée sous une cloche graduée pleine de mercure, posée

sur la cuve, ainsi qu'on l'a ponctué dans la *figure* 1.

Le vide étant fait dans le bouilleur *g*, la cloche placée sur la cuve, on desserre le caoutchouc *d* pour mettre le ballon A en communication avec le bouilleur vide de gaz. D'abord du gaz entraînant du liquide passe aussitôt en *g*. C'est alors que l'on chauffe le ballon A, que nous supposerons être le ballon n° 2 destiné à donner l'atmosphère des feuilles. L'eau, à cause du peu de pression, ne tarde pas à bouillir, en même temps que la vapeur, en se condensant, augmente le volume du liquide dans le bouilleur *g*.

A mesure que l'ébullition continue en A, la colonne de mercure baisse dans le tube $ii'i''$, mais fort lentement. Quand l'ébullition commence dans le bouilleur *g*, et c'est vers la fin de l'opération, la colonne de mercure, pressée par la vapeur, descend au niveau du mercure de la cuve où plonge i''. Au moment où le gaz va passer dans la cloche graduée disposée pour le recevoir, on interrompt la communication de A avec le bouilleur *g*, en pinçant le caoutchouc *d*. Aussitôt on enlève le feu de dessous le ballon A, et, pour affaiblir la température, on glisse une brique entre la grille du fourneau et le fond du vase. On s'est assuré qu'alors la totalité du gaz est passée en *g*. En même temps on pose la lampe *m* ponctuée (*fig.* 1) sous le ballon *g*, pour déterminer une forte ébullition. Le gaz accumulé dans ce ballon passe rapidement dans la cloche où on laisse arriver la vapeur pendant quelques moments; on reconnaît au bruit occasionné par la condensation de la vapeur au contact du mercure de la cuve quand la totalité du gaz est rassemblée dans la cloche avec fort peu d'eau. On enlève la lampe *m*; le mercure remonte dans le tube $ii'i''$ à mesure que le liquide contenu en *g* se refroidit. La cloche renfermant le gaz est portée de la grande cuve à mercure sur une petite cuve de Bunsen, où les gaz sont mesurés. Avant d'enlever la cloche, on a séparé le tube *bc* du caoutchouc *d* pour retirer le ballon A.

On procède exactement de la même manière pour extraire les atmosphères de l'eau seule et de l'eau dans laquelle il y a les feuilles qui ont été exposées au soleil.

On a vu que les trois ballons A sont remplis de la même eau chargée d'acide carbonique, en même temps et dans les mêmes conditions, c'est-à-dire que l'on introduit les feuilles, qu'on ajoute l'eau, à la lumière diffuse du laboratoire. En ce qui concerne l'appareil que l'on expose au soleil, on le porte dehors quand la température du ballon A (n° 2), celui où les feuilles sont placées pour en déterminer l'atmosphère, a atteint la température de 45° à 50°, température peu éloignée, un peu inférieure, à celle où cesse la vitalité de la plante. Jusqu'à ce moment, les feuilles dont on détermine directement l'atmosphère, et celles que l'on va placer au soleil, ont été dans des situations semblables : elles ont dû agir également sur l'atmosphère du liquide où elles étaient immergées, et c'est à l'instant où la vie des premières va cesser, qu'il convient d'exposer les secondes à la lumière où elles vont profondément modifier leur atmosphère.

Pour se dispenser de transporter une cuve à mercure avec l'appareil que l'on expose au soleil, après avoir opéré le vide dans le bouilleur *g*, la colonne de mercure est maintenue dans le tube $ii'i''$ au moyen de la pince à ressort en acier (*fig.* 6), comprimant l'extrémité du caoutchouc en i''. Pour la facilité du transport, tout le système, y compris le fourneau, est établi sur une planche mobile PP'; en P' est un coussinet en liége pour amortir les chocs que le tube $ii'i''$ plein de mercure pourrait recevoir. Une fois placé au soleil, on ouvre la pince qui comprime le caoutchouc *d*. A et *g* sont alors en communication; et une partie du gaz dissous dans le ballon *f* va remplir le bouilleur *g*. On enveloppe le caoutchouc du tube *bc*, *d* et ceux du bouilleur *g* avec une bande de toile blanche pour les mettre à l'abri de la chaleur. Après l'exposition à la lu-

mière vive du soleil, il ne serait pas prudent de rentrer immédiatement l'appareil au laboratoire, parce qu'à la lumière diffuse les feuilles absorberaient de l'oxygène, reconstitueraient de l'acide carbonique tant que leur vitalité n'aurait pas été détruite; or, quand on commence à chauffer, il se passe un certain temps avant que la température du liquide du ballon A soit assez élevée pour opérer cette destruction. Il convient donc de chauffer le ballon A en plein soleil, et c'est quand le liquide qu'il renferme entre en ébullition, lorsque la température est de 60° à 80°, que l'on rentre l'appareil. L'extrémité du tube *ii'i''* est alors plongée dans la grande cuve à mercure, ouverte et engagée sous la cloche graduée, ainsi qu'on l'a ponctué dans la *figure* 1. Dès lors on procède à l'extraction des gaz comme il a été expliqué précédemment.

Les gaz provenant des trois opérations, le gaz de l'eau, le gaz de l'eau mêlé à l'atmosphère des feuilles, le gaz dégagé par l'action solaire, uni aux atmosphères de l'eau et des feuilles, gaz contenus dans les trois cloches graduées 1, 2, 3 (*fig.* 13), sont mesurés et analysés en même temps. Ces mesures et ces analyses sont exécutées dans une pièce spéciale où la température varie peu.

Chaque cloche porte deux divisions, l'une en centimètres cubes dont on lit les dixièmes; l'autre indique des millimètres, pour connaître la hauteur des colonnes liquides agissant en sens inverse de la pression barométrique. Deux thermomètres placés, l'un dans l'air, l'autre ayant son réservoir dans le mercure de la cuve, donnent la température. On ne procède à la mesure des gaz qu'autant que la température accusée par les deux instruments est égale ou différente, au plus, de 2 dixièmes de degré, condition qui est réalisée d'ailleurs assez fréquemment, à cause du peu de mercure contenu dans la petite cuve. On note la pression barométrique. Les divisions tracées sur les cloches graduées et sur les thermomètres sont lues à l'aide d'une lunette à niveau.

Après avoir noté les températures et les pressions barométriques, on prend successivement pour chaque cloche graduée la hauteur de la colonne de mercure, celle de la petite colonne d'eau superposée, puis le volume du gaz et de l'eau, enfin le volume du gaz au-dessus de la colonne d'eau. On a ainsi le volume de l'eau dont la connaissance est nécessaire pour calculer, d'après les coefficients d'absorption, le volume de gaz acide carbonique dissous, une fois que l'on a déterminé la composition du gaz de la cloche; comme le volume d'eau ne va pas au delà de quelques centimètres cubes, j'ai omis de calculer d'après les mêmes formules ce qu'il tenait de gaz oxygène et de gaz azote en dissolution, plusieurs déterminations ayant montré que l'absorption de ces deux gaz par le liquide était assez faible pour être négligée.

Le gaz et le volume d'eau mesurés, l'on procède à l'analyse consistant, comme je l'ai dit, à absorber le gaz acide carbonique par la potasse, l'oxygène par le procédé dû à M. Liebig, consistant à mettre le gaz en contact avec le pyrogallate alcalin.

Comme après l'absorption du gaz acide carbonique on mesure le gaz restant, il fallait connaître le changement que l'alcali ajouté apporterait dans la tension de la vapeur aqueuse. On a donc dû introduire sous les cloches graduées une quantité d'hydrate de potasse qui fût dans un rapport constant avec le volume d'eau qui s'y trouvait. Pour chaque centimètre cube d'eau on passait sous la cloche $0^{gr},15$ d'hydrate, et l'on a trouvé, par des expériences faites entre les limites peu éloignées des températures auxquelles on observait, que la tension de la solution alcaline était plus faible d'à peu près 2 millimètres de mercure que la tension de l'eau pure. Ainsi, après l'absorption de l'acide carbonique, le gaz restant étant, par exemple, à $18^{o},2$, la tension du liquide était exprimée par $13^{mm},5$ de mercure, parce que la tension de la vapeur d'eau à la même température est, d'après les tables, de $15^{mm},5$.

Pour absorber l'acide carbonique, on passe les cloches graduées sur une cuve profonde et, après avoir agité la solution alcaline, on les reporte sur la cuve à parois de glace où l'on procède à la mesure du résidu gazeux, mélange d'oxygène et d'azote. Après avoir noté la température, le baromètre, la hauteur des colonnes de mercure et de la solution alcaline, on reporte les cloches sur la cuve profonde, où l'on absorbe l'oxygène en faisant passer une balle formée de papier joseph malaxé dans une solution d'acide pyrogallique, et l'on agite fortement, jusqu'à ce que l'oxygène soit absorbé, ce que l'on reconnaît à ce signe, que les parois de la cloche se décolorent rapidement, en laissant glisser la liqueur brune dont ils sont enduits après l'agitation. Il est prudent toutefois de laisser le pyrogallate en contact avec le gaz pendant assez longtemps, afin d'être assuré qu'il ne reste plus d'oxygène, car les dernières portions de ce gaz sont difficilement enlevées. La liqueur d'un brun extrêmement foncé contenu dans la cloche graduée rendrait incertaine la lecture des divisions de la cloche graduée; en outre, il serait impossible de connaître la tension de la vapeur émanant de la solution alcaline de pyrogallate; il est donc convenable de faire passer le gaz résidu dans un tube gradué divisé en dixièmes de centimètre cube et assez étroit pour que l'on puisse estimer à l'œil un tiers de division, soit $\frac{1}{30}$ de centimètre cube. Avant de transvaser le gaz, il faut expulser de la cloche la solution brunie de pyrogallate alcalin; on y parvient en portant la cloche graduée dans un grand vase à précipité en verre presque rempli d'eau; l'ouverture de la cloche est maintenue par un support à pince un peu au-dessous du niveau du liquide. Dans cette situation, la solution brune s'écoule au fond du vase, en suivant l'une des parois de la cloche graduée, pendant que, sur la paroi opposée, s'établit un courant ascendant d'eau claire; fort promptement la solution brune est remplacée par de l'eau limpide. C'est alors que l'on transvase

sur une cuve à eau le gaz privé d'oxygène dans le tube gradué où l'on doit le mesurer.

Tel est, dans son ensemble, le procédé d'analyse que j'ai suivi pour résoudre les deux questions que je m'étais posées :

1° *Y a-t-il émission de gaz azote pendant la décomposition de l'acide carbonique opérée par les feuilles sous l'influence de la lumière?*

2° *Quel est le rapport du volume de l'acide carbonique décomposé à celui de l'oxygène mis en liberté?*

Voici maintenant les résultats des expériences.

DÉCOMPOSITION DU GAZ ACIDE CARBONIQUE PAR LES FEUILLES.

Expérience I, 14 juillet 1859 (1). — Feuilles de pêcher cueillies au soleil, 15 grammes. Exposition à la lumière, de $9^h 40^m$ à 3 heures. Ciel très-nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	77,65
Oxygène	6,75
Azote	12,19

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 540gr,90, contenant.	CO^2	42,01	O	3,65	Az	6,60
Retiré		47,58		1,70		10,19
Dans les feuilles		5,57		−1,95		3,59

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 586gr,80, contenant.	CO^2	45,58	O	3,96	Az	7,15
Ajoutant l'atmosphère des feuilles, on avait :						
Avant l'exposition	CO^2	51,15	O	2,01	Az	10,74
Après l'exposition		14,60		39,27		11,29
	CO^2 disparu	36,55	O apparu	37,26	Az excédant	0,54

(¹) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau....	557,10 [gr]		Ballon (2), eau...	540,90 [gr]		Ballon (3), eau...	586,80 [gr]	
Gaz obtenus..................	59,4 [cc]	T. 22°,4, p. 0m,7187.		65,3 [cc]	T. 25°,9, p. 0m,7137.		74,0 [cc]	T. 21°,4, p. 0m,7192
Eau dans les cloches (*).......	2,9			5,7			7,4	
Gaz à 0° et à p. 0m,76.........	51,92			56,01			64,92	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote..............	12,1 [cc]	T. 23°,3, p. 0m,7189.	13,9 [cc]	T. 26°,2, p. 0m,7127.	58,6 [cc]	T. 21°,7, p. 0m,7206.
Gaz à 0° et à p. 0m,76........	10,55		11,87		51,56	
Gaz acide carbonique.........	41,37		44,14		13,36	
Acide carbonique dissous (**)..	1,90		3,44		1,24	
Gaz azote....................	7,71	T. 21°,4, p. 0m,7266.	11,65	T. 22°,3, p. 0m,7196.	12,8	T. 21°,4, p. 0m,7226.
Azote à 0° et à p. 0m,76......	6,79		10,19		11,29	
Oxygène.....................	3,76		1,70		39,27	

(*) Eau condensée pendant l'ébullition entretenue dans le ballon bouilleur *g*, pour en expulser les gaz et les faire passer dans les cloches graduées.

(**) Acide carbonique dissous dans l'eau condensée dans les cloches graduées.

Expérience II, 2 août 1859 (1). — Plante aquatique. Feuilles et tiges de *Potamogeton crispum* prises au soleil, 4 grammes. Exposition à la lumière, de 10 heures à 2 heures.

Dans 1000 grammes de l'eau employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	102,38
Oxygène	6,35
Azote	11,44

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 670gr,9, contenant.	CO^2	68,53	O	4,27	Az	7,68
Retiré		67,53		2,24		8,17
Dans les feuilles		—1,00		—2,03		0,49

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 654gr,3, contenant.	CO^2	66,83	O	4,16	Az	7,49
Avant l'exposition	CO^2	65,83		2,13		7,98
Après l'exposition		15.78		51,49		8,10
	CO^2 disparu	50,05	O apparu	49,35	Az excédant	0,12

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau................	675,1 gr	Ballon (2) eau...	670,9 gr	Ballon (3) eau...	654,3 gr	
Gaz obtenus..................	87,9 cc	T. 22°,3, p. 0m,7165.	85,7 cc	T. 21°, p. 0m,7181.	84,4 cc	T. 19°,8, p. 0m,7199.
Eau dans les cloches..........	6,6		3,9		4,4	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,73....	76,64		74,99		74,57	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote..............	13,8 cc	T. 22°,8, p. 0m,7174.	11,9 cc	T. 22°,4, p. 0m,7195.	67,4 cc	T. 20°,1, p. 0m,7210.
Gaz à 0° et à la p. de 0m.76....	12,00		10,41		56	
Gaz acide carbonique..........	64,64		64,58		15,01	
Acide carbonique dissous.......	4,88		2,95		0,77	
Gaz azote.	8,8	T. 21°,1, p. 0m,7175.	9,3	T. 21°,3, p. 0m,7196.	9,2	T. 21°,5, p. 0m,7192.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76...	7,72		8,17		8,10	
Oxygène à 0° et à la p. de 0m,76.	4,28		2,24			

Expérience III, 8 août 1859 (1). — Feuilles de menthe aquatique, 5 grammes. Exposition à la lumière, de $9^h 30^m$ à $3^h 30^m$.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	80,00
Oxygène	6,50
Azote	11,85

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $671^{gr},8$, contenant.	CO^2	53,74	O	4,36	Az	8,00
Retiré		68,79		2,35		9,00
Dans les feuilles		15,05		—2,01		1,00

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $665^{gr},2$, contenant.	CO^2	53,21	O	4,32	Az	8,00
Avant l'exposition	CO^2	68,26	O	2,31	Az	9,00
Après l'exposition		19,88		47,26		9,86
	CO^2 disparu	48,38	O apparu	44,95	Az excédant	0,86

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau................	670gr,8	Ballon (2), eau...	671gr,8	Ballons (3), eau...	665gr,2	
Gaz obtenus..................	75cc,9	T. 22°,0, p. 0m,7132.	91cc,5	T. 23°,6, p. 0m,7111,	87cc,5	T. 22°,3, p. 0m,7137.
Eau dans les cloches....	1,9		1,8		4,5	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	65,2		78,81		75,97	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote..............	14cc,3	T. 22°,5, p. 0m,7141.	13cc,2	T. 23°,7, p. 0m,7117.	66cc,3	T. 23°,8, p. 0m,7118.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	12,42		11,38		57,12	
Gaz acide carbonique..........	52,78		67,43		18,85	
Acide carbonique dissous......	1,36		1,36		1,03	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76....	8,02		9,00		9,86	
Oxygène à 0° et à la p. de 0m,76.	4,40		2,35		47,26	

Expérience IV, 11 août 1859 (1). — Feuilles de chêne, 5 grammes. Exposition à la lumière de 11 heures à 3 heures.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique..............	80,55
Oxygène......................	5,85
Azote.........................	11,57

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $667^{gr},5$, contenant.	CO^2	53,76	O	3,91	Az	7,72
Retiré............................		62,86		1,80		9,41
Dans les feuilles....................		9,10		−2,11		1,69

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $663^{gr},7$, contenant.	CO^2	53,46	O	3,88	Az	7,68
Avant l'exposition....................		62,56		1,77		9,37
Après l'exposition....................		13.23		49,02		9,59
	CO^2 disparu	49,33	O apparu	47,25	Az excédant	0,22

(1)

Gas extraits.

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	669gr,8	Ballon (2), eau	667gr,5	Ballon (3), eau	663gr,7	
Gaz obtenus	72cc,7	T. 23°,7, p. 0m,7138.	83cc,2	T. 23°,6, p. 0m,7133.	81cc,8	T. 22°,4; p. 0m,7153.
Eau dans les cloches	4,1		3,0		4,2	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	62,79		71,87		71,15	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	13cc,7	T. 23°,7 p. 0m,7140.	13cc,0	T. 24°,3, p. 0m,7140.	67cc,15	T. 22°,2, p. 0m,7173.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	11,84		11,21		58,61	
Acide carbonique	50,95		60,66		12,54	
Acide carbonique dissous	3,00		2,20		0,69	
Gaz azote	9,11	T. 22°,5, p. 0m 7147.	10,8	T. 22°,2, p. 0m,7163.	11,0	T. 22°,0, p. 0m,7168.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	7,93		9,41		9,59	
Oxygène à 0° et à la p. de 0m,76.	3,91		1,80		49,02	

Expérience V, 20 août 1859 (1). — Aiguilles du pin weymouth prises au soleil, 10 grammes. Exposition à la lumière de 10 heures à 2 heures.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	91,56
Oxygène	6,59
Azote	11,86

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $662^{gr},9$, contenant.	CO^2	60,69	O	4,37	Az	7,86
Retiré		61,97		3,90		10,75
Dans les feuilles		1,28		−0,47		2,89

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $655^{gr},3$, contenant.	CO^2	60,00	O	4,32	Az	7.77
Avant l'exposition		61,28		3.85		0,66
Après l'exposition		11,58		56,91		11,14
	CO^2 disparu...	49,70	O apparu	53,06	Az excédant	0,48

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau...........	672,7 gr		Ballon (2), eau...	662,9 gr		Ballon (3), eau...	655,3 gr	
Gaz obtenus..................	80,8 cc	T. 19°,3, p. 0m,720.		84,9 cc	T. 20°,2, p. 0m,7197.		90,1 cc	T. 20°,4, p. 0m,7194.
Eau dans les cloches...........	3,4			2,6			2,2	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	71,53			74,8			79,35	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote..............	14,0 cc	T. 19°,5, p. 0m,7216.	16,6 cc	T. 20°,5, p. 0m,7211.	77,0 cc	T. 20°,2, p. 0m,7213.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	12,41		14,65		68,05	
Acide carbonique..............	59,12		60,15		11,30	
Acide carbonique dissous......	2,47		1,82		0,28	
Gaz azote....................	9,0	T. 19°,2, p. 0m,7210.	12,1	T. 19°,4, p. 0m,7210.	12,6	T. 19°,6, p. 0m,7207.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76....	7,98		10,75		11,14	
Oxygène à 0° et à la p. de 0m,76.	4,43		3,90		56,91	

Expérience VI, 23 août 1859 (1). — **Feuilles de saule, 10 grammes. Exposition à la lumière de 11 heures à $2^h\,30^m$.**

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée (2), gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	91,56
Oxygène	6,59
Azote	11,86

Résumé de l'expérience.

		cc		cc		cc
Atmosphère des feuilles.						
Eau dans le ballon (2), 662gr,3, contenant.	CO^2	60,64	O	4,36	Az	7,86
Retiré		67,81		1,88		8,87
Dans les feuilles		7,17		—2,48		1,01
Exposition au soleil.						
Eau dans le ballon (3), 652gr,5, contenant.	CO^2	59,74	O	4,30	Az	7,74
Avant l'exposition		66,91		1,82		8,75
Après l'exposition		24,16		43,94		8,95
	CO^2 disparu	42,85	O apparu	42,12	Az excédant	0,20

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil			Après l'exposition au soleil.	
Ballon (2), eau	662,3 gr		Ballon (3), eau...	652,5 gr	
Gaz obtenus	87,1 cc	T. 21°,0, p. 0m,7213		87,1 cc	T. 21°,6, p. 0m,7194.
Eau dans les cloches	2,4			2,2	
Gaz à 0° et à la pression de 0m,76	76,76			76,41	
Après l'absorption de l'acide carbonique :					
Oxygène et azote	12,2 cc	T. 21°,1, p. 0m,7217.		60,0 cc	T. 21°,0, p. 0m,7208.
Gaz à 0° et à la pression de 0m,76	10,75			52,84	
Acide carbonique	66,01			23,57	
Acide carbonique dissous	1,80			0,59	
Gaz azote	10,0	T. 19°,5, p. 0m,7222.		10,0	T. 19°,0, p. 0m,7220.
Azote à 0° et à la pression de 0m,76	8,87			8,95	
Oxygène à 0° et à la pression de 0m,76	1,88			43,94	

(2) La même eau employée dans l'expérience V, du 20 août, que l'on avait conservée dans un ballon bouché et plein de liquide.

Expérience VII, 25 août 1859 (1). — Feuilles de pêcher, 10 grammes. Exposition à la lumière, de midi à $2^h 15^m$.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique..............	97,66
Oxygène....................	6,35
Azote......................	11,41

Résumé.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 655gr,8 contenant..	CO^2	64,04	O	4,17	Az	7,46
Retiré..............................		72,47		1,18		9,54
Dans les feuilles.....................		8,43		— 2,99		2,08

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 651gr,0, contenant..	CO^2	63,57	O	4,14	Az	7,43
Avant l'exposition..................		72,00		1,15		9,51
Après l'exposition..................		23,36		52,20		10,09
	CO^2 disparu...	48,64	O apparu	51,05	Az excédant	0,58

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau.............	648,5 gr	Ballon (2), eau...	655,8 gr	Ballon (3), eau...	651,0 gr	
Gaz obtenus..................	82,9 cc	T. 20°,6, p. 0^m,7179	92,8 cc	T. 23°,4, p. 0^m,7127	97,7 cc	T. 22°,3, p. 0^m,7315
Eau dans les cloches.........	3,1		3,3		3,6	
Gaz à 0° et à la p. de 0^m,76...	72,61		80,90		84,77	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote.............	13,2 cc	T. 22°,5, p. 0^m,7177	12 4 cc	T. 23°,6, p. 0^m,7138	71,1 cc	T. 20°,7, p. 0^m,7163.
Gaz à 0° et à la p. de 0^m,76...	11,52		10,72		62,29	
Acide carbonique.	61,09		70,18		22,52	
Acide carbonique dissous.....	2,24		2,29		0,84	
Gaz azote...................	8,4	T. 20°,1, p. 0^m,7183	10,8	T. 19°,0, p. 0^m,7182	11,5	T. 20°,1, p. 0^m,7163.
Azote à 0°, et à la p. de 0^m,76.	7,40		9,54		10,09	
Oxygène à 0° et à la p. de 0^m,76.	4,12		1,18		52,20	

Expérience VIII, 26 août 1859 (1). — Feuilles de houx prises au soleil, 13 grammes. Exposition à la lumière, de 10h30m à 1 heure.

Eau employée dans l'expérience VII. Dans 1000 grammes, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique.	97,66
Oxygène.	6,35
Azote.	11,41

Résumé.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 644gr,5, contenant . .	CO^2	62,94	O	4,09	Az	3,13
Retiré.		64,46		2,08		10,48
Dans les feuilles		1,52		— 2,01		3,13

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 651m,8, contenant. .	CO^2	63,65	O	4,14	Az	7,46
Avant l'exposition.		65,17		2,13		10,58
Après l'exposition.		47,28		19,49		10,70
	CO^2 disparu. . .	17,89	O apparu	17,36	Az excédant	0,22

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau et des feuilles — Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles — Après l'exposition au soleil.	
Ballon (2), eau	644gr,5		Ballon (3), eau...	651gr,8	
Gaz obtenus	87cc,5	T. 23°,5, p. 0m,7103		88cc,1	T. 23°,0, p. 0m,7109.
Eau dans les cloches.	2,5			2,9	
Gaz à 0° et à la pression de 0m,76	75,32			76,03	
Après l'absorption de l'acide carbonique :					
Oxygène et azote	14cc,6	T. 23°,8, p. 0m,7116		35cc,0	T. 23°,5. p. 0m,7119.
Gaz à 0° et à la pression de 0m,76	12,56			30,19	
Acide carbonique	62,76			45,84	
Acide carbonique dissous	1,70			1,44	
Gaz azote	12,0	T. 20°,7, p. 0m,7141		12,3	T. 22°,0, p. 0m,7127.
Azote à 0° et à la pression de 0m,76	10,48			10,70	
Oxygène à 0° et à la pression de 0m,76	2,08			19,49	

Expérience IX, 29 août 1859 (1). — **Algue des ruisseaux, 30 grammes (2). Exposition à la lumière de 8 heures à 11 heures.**

Eau employée dans les expériences VII et VIII ; dans 1000 grammes, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	97,66
Oxygène	6,35
Azote	11,41

Résumé de l'expérience.

Atmosphère de la plante.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $630^{gr},1$, contenant.	CO^2	61,53	O	4,00	Az	7,19
Retiré		61,95		0,92		7,85
Dans la plante		0,42		−3,08		0,66

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $637^{gr},6$, contenant.	CO^2	62,27	O	4,05	Az	7,28
Avant l'exposition		62,69		0,97		7,94
Après l'exposition		43,70		17,83		8,20
	CO^2 disparu	18,99	O apparu	16,86	Az excédant	0,26

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			Après l'exposition au soleil.	
Ballon (2), eau	630,1 gr		Ballon (3), eau...	637,6 gr	
Gaz obtenus	79,0 cc	T. 22°,4. p. 0^m,7140.		77,6 cc	T. 21°,8, p. 0^m,7131.
Eau dans les cloches	3,0			4,4	
Gaz à 0° et à la pression de 0^m,76	68,6			67,43	
Après l'absorption de l'acide carbonique :					
Oxygène et azote	10,1 cc	T. 22°,0, p. 0^m,7146.		29,9 cc	T. 22°,1, p. 0^m,7144.
Gaz à 0° et à la pression de 3^m,76	8,77			26,03	
Acide carbonique	59,83			41,40	
Acide carbonique dissous	2,12			2,30	
Gaz azote	9,0	T. 21°,3, p. 0^m,7149.		9,4	T. 21°,3, p. 0^m,7123.
Azote à 0° et à la pression de 0^m,76	7,85			8,20	
Oxygène	0,92			17,83	

(2) La plante pesée après avoir été essuyée avec du papier buvard.

Expérience X, 30 août 1859 (1). — *Potamogeton crispum*, de la rivière de la Saüer, 15 grammes. Exposition à la lumière de 10 heures à 1 heure.

Eau employée dans les expériences VII et VIII; dans 1000 grammes, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	97,66
Oxygène	6,35
Azote	11,41

Résumé de l'expérience.

Atmosphère de la plante.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 636gr,2, contenant	CO^2	62,13	O	4,04	Az	7,26
Retiré		68,42		1,11		13,00
Dans la plante		6,29		−2,93		5,74

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 643gr,2, contenant	CO^2	62,72	O	4,08	Az	7,33
Avant l'exposition		69,01		1,15		13,07
Après l'exposition		14,83		52,52		13.64
	CO^2 disparu	54,18	O apparu	51,37	Az excédant	0,57

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau et des feuilles.			
	Avant l'exposition au soleil.		Après l'exposition au soleil.	
Ballon (2), eau	636gr,2	Ballon (3), eau...	642gr,8	
Gaz obtenus	92cc,1	T. 21°,7, p. 0m,7096.	91cc,8	T. 19°,3. p 0m.7132.
Eau dans les cloches	4,1		3,3	
Gaz à 0° et à la pression de 0m,76	79,70		80,46	
Après l'absorption de l'acide carbonique				
Oxygène et azote	16cc,2	T. 20°,0, p. 0m,7129.	75cc,20	T. 19°,3, p. 0m,7155.
Gaz à 0° et à la pression de 0m,76	14,11		66,16	
Acide carbonique	65,59		14,30	
Acide carbonique dissous	2,83		0,53	
Gaz azote	14,9	T. 20°,7, p. 0m,7127.	15,5	T. 19°,2, p. 0m.7150.
Azote à 0° et à la pression de 0m,76	13,00		13,64	
Oxygène	1,11		52,52	

Expérience XI, 31 août 1859 (1). — Feuilles de *Boussingaultia bazaloïdes* prises au soleil, 15 grammes. Exposition à la lumière de $10^h 45^m$ à 1 heure.

Eau employée dans les expériences VII, VIII, IX et X; dans 1000 grammes, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	97,60
Oxygène	6,35
Azote	11,41

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 641gr,2, contenant.	CO^2	62,62	O	4,07	Az	7,32
Retiré		67,46		2,59		9,13
Dans les feuilles		4,84		−1,48		1,81

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 648gr,0, contenant.	CO^2	63.28	O	4,11	Az	7,39
Avant l'exposition		68,12		2,63		9,20
Après l'exposition		42,73		29,54		9,40
	CO^2 disparu...	25,39	O apparu	26,91	Az excédant	0,20

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau et des feuilles.			
	Avant l'exposition au soleil.		Après l'exposition au soleil.	
Ballon (2), eau	641,2 gr	Ballon (3), eau	648,0 gr	
Gaz obtenus	88,5 cc	T. 18°,5, p. $0^m,7147$.	91,1 cc	T. 18°,5, p. $0^m,7145$.
Eau dans les cloches	1,7		3,2	
Gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$	77,94		80,2	
Après l'absorption de l'acide carbonique :				
Oxygène et azote	13,6 cc	T. 18°,7, p. $0^m,7162$.	44,1 cc	T. 18°,3. p. $0^m,7160$.
Oxygène et azote à 0° et à la pression de $0^m,7162$	11,72		38,94	
Acide carbonique	66,22		41,26	
Acide carbonique dissous	1,24		1,47	
Gaz azote	10,4	T. 19°,0, p. $0^m,7146$.	10,65	T. 17°,8, p. $0^m,7154$.
Azote à 0° et à la pression de $0^m,76$	9,13		9,40	
Oxygène à 0° et à la pression de $0^m,76$	2,59		29,54	

Expérience XII, 17 septembre 1860 (1). — Feuilles de pervenche prises à l'ombre, 12gr,8. Exposition à la lumière de 10 heures à 3 heures.

Dans 1000 grammes d'eau distillée (2), gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	97,46
Oxygène	6,65
Azote	11,65

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 705gr,0, contenant.	CO^2	68,70	O	4,69	Az	8,21
Retiré		72,76		2,61		11,14
Dans les feuilles		4,06		—2,08		2,93

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 643gr,37, contenant.	CO^2	62,74	O	4,28	Az	7,50
Avant l'exposition		66,80		2,20		10,43
Après l'exposition		40,49		28,98		10,70
	CO^2 disparu	26,31	O apparu	26,78	Az excédant	0,27

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau..................	705,5 gr	Ballon (2), eau...	705,0 gr	Ballon (3), eau...	643,7 gr	
Gaz obtenus..................	92,7 cc	T. 15°,0, p. 0m,6850.	98,2 cc	T. 15°,0, p. 0m,6823.	94,2 cc	T. 15°,0, p. 0m,6723.
Eau dans les cloches..........	3,4		3,8		2,8	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76.....	79,20		83,61		79,0	
Après l'absorption de l'acide carbonique :						
Oxygène et azote..............	15,7 cc	T. 15°,7, p. 0m,6606.	16,2 cc	T. 15°,7, p. 0m,6822.	48,5 cc	T. 15°,7, p. 0m,6575.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	12,91		13,75		39,68	
Acide carbonique..............	66.29		69,86		39,32	
Acide carbonique dissous.......	2,47		2,90		1,17	
Gaz azote à 15°,8, p. de 0m,7107.	9,3		12,6		12,1	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76.....	8,22		11,14		10,70	
Oxygène.....................	4,69		2,61		28,98	

(2) L'eau distillée aérée et additionnée d'acide carbonique.

Expérience XIII, 20 septembre 1860 (1). — Feuilles de sassafras, 10gr,86. Exposition à la lumière de 9h15m à 1 heure.

Dans 1 000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	106,10
Oxygène	4,96
Azote	11,80

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 705gr,54, contenant.	CO^2	74,86	O	3,50	Az	8,33
Rétiré		77,54		2,61		9,94
Dans les feuilles		2,68		−0,89		1,61

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 644gr,14, contenant.	CO^2	68,35	O	3,20	Az	7,60
Avant l'exposition		71,03		2,31		9,21
Après l'exposition		41,10		31,21		9,85
	CO^2 disparu	29,93	O apparu	28,90	Az excédant	0,64

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau................	705gr,05		Ballon (2), eau...	705gr,54		Ballon (3), eau...	644gr,14	
Gaz obtenus	98cc,0	T. 15°,7, p. 0m,6891.		100cc,7	T. 15°,7, p. 0m,6991.		95cc,7	T. 15°,7, p. 0m,6773.
Eau dans les cloches...........	3,5			3,3			3,3	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	83,77			87,60			80,7	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote...............	13cc,7	T. 14°,6, p. 0m,6945.	14cc,1	T. 14°,6, p. 0m,7128.	47cc,8	T. 14°,6, p. 0m,6877.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	11,88		12,55		41,06	
Acide carbonique..............	71,89		75,05		39,64	
Acide carbonique dissous.......	2,72		2,49		1,46	
Gaz azote à 15°,5, p. de 0m,7259.	9,2		11,0		10,9	
Azote à 0° et la p. de 0m,76. ...	8,32		9,94		9,85	
Oxygène..	3,56		2,61		31,21	

Expérience XIV, 22 septembre 1860 (1). — Feuilles de carottes, 10 grammes. Exposition à la lumière, de 10 heures à midi.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	58,57
Oxygène	5,83
Azote	12,71

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 638gr,35, contenant	CO^2	37,39	O	3,72	Az	8,11
Retiré		43,58		1,31		9,46
Dans les feuilles		6,19		— 2,41		1,35

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 707gr,80, contenant	CO^2	41,46	O	4,13	Az	9,00
Avant l'exposition		47,65		1,72		10,35
Après l'exposition		17,64		32,45		11,15
	CO^2 disparu	30,01	O apparu	30,73	Az excédant	0,80

(1)

Gas extraits.

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	704gr,8		Ballon (2), eau	638gr,35		Ballon (3), eau	707gr,8	
Gaz obtenus	62cc,3	T. 15°,9, p. 0m,6843.		59cc,6	T. 15°,9, p. 0m,7054.		74cc,4	T. 15°,9, p. 0m,6545.
Eau dans les cloches	3,3			2,8			3,0	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	53,10			52,28			60,55	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	15cc,1	T. 15°,5, p. 0m,6953.	12cc,1	T. 15°5, p. 0m,7150.	50cc,4	T. 15°,9, p. 0m,6948.
Gaz à 0°, et à la p. de 0m,76	13,07		10,77		43,60	
Acide carbonique	40,03		41,51		16,95	
Acide carbonique dissous	2,25		2,07		0,69	
Gaz azote	10,0	T. 15°,6, p. 0m,7197	10,5	T. 15°,6, p. 0m,7197.	12,45	T. 15°,6, p. 0m,7197.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	8,96		9,46		11,15	
Oxygène	4,11		1,31		32,45	

Expérience XV, 27 septembre 1860 (1). — Feuilles de lierre, 18gr,27. Exposition à la lumière de 10 heures à midi. Ciel sans nuages.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	91,78
Oxygène	6,12
Azote	11,20

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 701gr,58, contenant.	CO^2	63,39	O	4,29	Az	7,86
Retiré		70,02		4,01		13,50
Dans les feuilles		5,63		— 0,28		5,64

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 683gr,38, contenant.	CO^2	62,72	O	4,18	Az	7,66
Avant l'exposition		68,35		3,90		13,30
Après l'exposition		44,79		27,12		14,00
	CO^2 disparu...	23,56	O apparu	23,22	Az excédant	0,70

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	710,65 gr		Ballon (2), eau	701,58 gr		Ballon (3), eau	683,38 gr	
Gaz obtenus	87,8 cc	T. 15°,0, p. 0m,6984.		97,2 cc	T. 15°,0, p. 0m,7024.		96,8 cc	T. 15°,0, p. 0m,6993.
Eau dans les cloches	4,0			3,2			3,0	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	76,49			85,16			84,43	
Après l'absorption de l'acide carbonique :								
Oxygène et azote	15,1 cc	T. 14°,8, p. 0m,6775.		20,1 cc	T. 14°,8, p. 0m,6981.		47,5 cc	T. 14°,8, p. 0m,6933.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	12,75			17,51			41,12	
Acide carbonique	63,74			67,65			43,31	
Acide carbonique dissous	3,00			2,37			1,48	
Gaz azote	9,2	T. 14°,8, p. 0m,7184.		15,0	T. 14°,8, p. 0m,7184.		15,65	T. 14°,8, p. 0m,7184.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76.	8,30			13,50			14,00	
Oxygène	4,45			4,01			27,12	

Expérience XVI, 28 septembre 1860 (1). — Feuilles de haricots, $10^{gr},46$. Exposition à la lumière de 11 heures à 1 heure.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de $0^{m},76$:

	cc
Acide carbonique	101,44
Oxygène	6,44
Azote	11,37

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $711^{gr},14$, contenant.	CO^2	72,13	O	4,58	Az	8,10
Retiré		77,81		2,83		10,50
Dans les feuilles		5,68		— 1,75		2,40

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $694^{gr},50$, contenant.	CO^2	70,45		4,47		7,90
Avant l'exposition		76,13		2,72		10,30
Après l'exposition		55,29		23,48		10,68
	CO^2 disparu...	20,84	O apparu	20,76	Az excédant	0,38

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	710,20 gr		Ballon (2), eau...	711,41 gr		Ballon (3), eau...	694,5 gr	
Gaz obtenu	92,6 cc	T. 14°,9, p. 0m,7056.		100,14 cc	T. 14°,9, p. 0m,7048.		100,2 cc	T. 14°,9, p. 0m,6990.
Eau dans les cloches	4,0			3,6			3,8	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	81,51			88,29			87,4	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	14,4 cc	T. 15°,5, p. 0m,7043.	15,1 cc	T. 15°,5, p. 0m,7079.	39,2 cc	T. 15°,5, p. 0m,6988.
Gaz à 0° et à la p. de 0m.76	12,65		13,33		34,16	
Acide carbonique	68,86		74,96		53,24	
Acide carbonique dissous	3,18		2,85		2,15	
Gaz azote	9,00	T. 15°,0. p. 0m,7227.	11,7	T. 15°,0, p. 0m,7227.	11,9	T. 15°,0, p. 0m,7227.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	8,08		10,50		10,68	
Oxygène	4,57		2,83		23,48	

Expérience XVII, 29 septembre 1860. — Feuilles de pêcher, $5^{gr},07$. Exposition à la lumière, de 11 heures à 1 heure.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de $0^{m},76$:

	cc
Acide carbonique	112,90
Oxygène	6,20
Azote	11,34

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $717^{gr},64$, contenant.	CO^2	81,08	O	4,45	Az	8,14
Retiré		93,20		1,90		9,41
Dans les feuilles		12,12		— 2,55		1,27

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $701^{gr},29$, contenant.	CO^2	79,23	O	4,35	Az	7,95
Avant l'exposition		91,35		1,80		9,22
Après l'exposition, retiré		36,42		54,78		9,77
	CO^2 disparu...	54,93	O apparu	52,98	Az excédant	0,55

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau..	709,9 gr	Ballon (2), eau...	717,64 gr	Ballon (3), eau...	701,29 gr	
Gaz obtenus................	103,1 cc	T. 15°,0, p. 0m,7099.	113,1 cc	T. 15°,0, p. 0m,7195.	111,6 cc	T. 0°,15, p. 0m,7176.
Eau dans les cloches.........	3,9		3,6		3,8	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	91,30		101,45		99,86	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote............	14,0 cc	T. 15°,2, p. 0m,7138.	12,7 cc	T. 15°,2, p. 0m,71484.	72,5 cc	T. 15°,2, p. 0m,7143.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76...	12,45		11,31		64,55	
Acide carbonique...........	78,85		90,14		35,31	
Acide carbonique dissous......	3,18		3,06		1,11	
Gaz azote..................	8,9	T. 15°,5, p. 0m,7263.	10,4	T. 15°,5, p. 0m,7263.	10,8	T. 15°,5, p. 0m,7263.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76...	8,05		9,41		9,77	
Oxygène....................	4,40		1,90		54,78	

Expérience XVIII, 1er octobre 1860 (1). — Feuilles de pêcher, 5gr,32. Exposition à la lumière, de 11h 35m à 1h 10m. Ciel très-nuageux, plusieurs fois couvert.

Dans 1000 grammes de l'eau employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	80,50
Oxygène	6,31
Azote	12,19

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 703gr,63, contenant.	CO^2	56,64	O	4,44	Az	8,58
Retiré		69,85		2,82		9,54
Dans les feuilles		13,21		— 1,62		0,96

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 700gr,68, contenant.	CO^2	56,41	O	4,42	Az	8,54
Avant l'exposition		69,62		2,80		9,50
Après l'exposition, retiré		45,22		28,52		9,70
	CO^2 disparu...	24,40	O apparu	25,72	Az excédant	0,20

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	708,95 gr	Ballon (2), eau...	703,63 gr	Ballon (3), eau. .	700,68 gr	
Gaz obtenus	77,8 cc	T. 15°,0, p. 0m,6992.	90,7 cc	T. 15°,0, p. 0m,7043.	98,1 cc	T. 15°,3, p. 0m,6765.
Eau dans les cloches	3,2		3,2		1,7	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	67,78		79,68		82,58	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	15,1 cc	T. 15°,1, p. 0m,6969.	14,0 cc	T. 15°,1, p. 0m,7080.	51,7 cc	T. 15°,2, p. 0m,5923.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	13,12		12,36		38,17	
Acide carbonique	54,66		67,32		44,41	
Acide carbonique dissous	2,41		2,53		0,81	
Gaz azote	9,5	T. 15°,0, p. 0m,7294.	10,5	T. 15°,0, p. 0m,7294.	10,65	T. 15°,0, p. 0m,7294.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	8,64		9,54		9,65	
Oxygène	4,48		2,82		28,52	

Expérience XIX, 4 octobre 1860 (1). — Plant d'ortie, feuilles, tiges et racines, pesant $5^{gr},32$. Exposition à la lumière, de $11^h 45^m$ à $2^h 30^m$. Ciel très-nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	103,61
Oxygène	5,13
Azote	12,48

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $716^{gr},1$, contenant	CO^2	74,18	O	3,67	Az	8,95
Retiré		80,24		2,50		9,90
Dans le plant d'ortie		6,06		— 1,17		0,95

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $699^{gr},04$, contenant	OC^2	72,42	O	3,59	Az	8,75
Avant l'exposition		78,48		2,42		9,70
Après l'exposition, retiré		48,32		33,70		10,30
	CO^2 disparu	30,16	O apparu	31,28	Az excédant	0,62

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et de la plante. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et de la plante. Avant l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau..............	708,2 gr	Ballon (2), eau...	716,1 gr	Ballon (3), eau...	699,04 gr	
Gaz obtenus..................	92,0 cc	T. 14°,1, p. 0m,7097.	98,9 bc	T. 14°,1, p. 0m,7165.	101,4 cc	T. 14°,1, p. 0m,7115.
Eau dans les cloches..........	5,0		4,6		4,2	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	81,70		88,67		90,27	
Après l'absorption de l'acide carbonique :						
Oxygène et azote	14,0 cc	T. 13°,45, p. 5m,7103	13,9 cc	T. 13°,45, p. 0m,7085.	49,7 cc	T. 13°,45, p. 0m,7069.
Gaz à 0° et la p. de 0m,76......	12,47		12,35		44,06	
Acide carbonique..............	69,23		76,32		46,21	
Acide carbonique dissous......	4,16		3,92		2,11	
Gaz azote....................	9,6	T. 13°,45. p. 0m,7336.	10,7	T. 13°,45, p. 0m,7336.	11,20	T. 13°,45, p. 0m,7336.
Azote à 0° et à la p. de 0m,76...	8,84		9,90		10,30	
Oxygène......................	3,63		2,50		33,70	

Expérience XX, 5 octobre 1860 (1). — Feuilles de carotte, 10 grammes. Exposition à la lumière de $10^h 5^m$ à $10^h 35^m$. Ciel sans nuages.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique.	76,75
Oxygène.	7,11
Azote.	14,13

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 712gr,25, contenant.	CO^2	54,67	O	5,06	Az	10,10
Retiré.		63,85		1,10		11,80
Dans les feuilles.		9,18		3,96		1,70

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 694gr,6, contenant.	CO^2	53,31	O	4,94	Az	9,80
Avant l'exposition.		62,49		0,98		11,50
Après l'exposition.		43,49		19,25		11,60
	CO^2 disparu. . .	19,00	O apparu	18,27	Az excédant	0,10

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	707,5 gr	Ballon (2), eau...	712,25 gr	Ballon (3), eau...	694,6 gr	
Gaz obtenus	74,1 cc	T. 13°,45, p. 0m,7050.	81,5 cc	T. 13°,45, p. 0m,7095.	79,6 cc	T. 13°,45, p. 0m,7080.
Eau dans les cloches	3,8		4,0		4,8	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	65,51		72,50		70,66	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	16,1 cc	T. 13°,15, p. 0m,7053.	13,5 cc	T. 13°,15, p. 0m,7082.	33,50 cc	T. 13°,15, p. 0m,7120.
Oxygène et azote à 0°, p. 0m,76	14,25		12,0		29,94	
Acide carbonique	51,26		60,50		40,72	
Acide carbonique dissous	3,04		3,35		2,77	
Gaz azote à 12°,7, p. 0m,7331	10,0		11,8		11,6	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	9,22		10,90		10,69	
Oxygène	5,03		1,10		19,25	

Expérience XXI, 13 octobre 1860 (1). — Aiguilles de pin weymouth, 10 grammes. Exposition à la lumière de 11 heures à midi. Ciel nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	86,18
Oxygène	7,54
Azote	13,69

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des aiguilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $712^{gr},55$, contenant.	CO^2	61,41	O	5,37	Az	9,54
Retiré		67,33		3,98		11,52
Dans les aiguilles		5,92		—1,39		1,98

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $698^{gr},45$, contenant.	CO^2	60,19	O	5,26	Az	9,35
Avant l'exposition		66,11		3,87		11,33
Après l'exposition, retiré		41,70		27,78		11,80
	CO^2 disparu...	24,41	O apparu	23,91	Az excédant	0,47

(1)

Gaz extraits.

	De l'eau employée.		De l'eau et des aiguilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des aiguilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau...	711,3 gr	Ballon (2), eau...	712,55 gr	Ballon (3), eau...	698,45 gr	
Gaz obtenus...	83,8 cc	T. 10°,7, p. 0m,6877.	90,3 cc	T. 10°,7, p. 0m,6949.	91,6 cc	T. 10°,7, p. 0m,6904.
Eau dans les cloches...	3,5		3,8		3,2	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76...	73,1		79,44		79,9	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote...	17,1 cc	T. 11°,4, p. 0m,6889.	17,9 cc	T. 11°,4, p. 0m,6854.	45,6 cc	T. 11°,4, p. 0m,6872.
Oxygène et azote à 0°, p. 0m,76.	14,88		15,50		39,58	
Acide carbonique...	58,22		63,91		40,32	
Acide carbonique dissous...	3,08		3,39		1,38	
Gaz azote à 9°,6, p. 0m,7195...	10,4		12,6		12,9	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76...	9,52		11,52		11,80	
Oxygène...	5,36		3,98		27,78	

Expérience XXII, 17 octobre 1860 (1). — Aiguilles de pin weymouth, 10 grammes. Exposition à la lumière de midi à 1 heure. Ciel nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	122,28
Oxygène	6,65
Azote	13,11

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des aiguilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 712gr,9, contenant.	CO^2	87,17	O	4,74	Az	9,35
Retiré		92,16		4,27		11,00
Dans les aiguilles		4,99		− 0,47		1,65

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 700gr,05, contenant.	CO^2	85,60	O	4,66	Az	9,18
Avant l'exposition		90,59		4,19		10,83
Après l'exposition		58,67		35,61		11,20
	CO^2 disparu	31,92	O apparu	31,42	Az excédant	0,37

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des aiguilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des aiguilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	gr 709,3		Ballon (2), eau	gr 712,90		Ballon (3), eau	gr 700,05	
Gaz obtenus	cc 106,6	T. 11°,25, p. 0m,7246.		cc 113,7	T. 11°,25, p. 0m,7260.		cc 112,6	T. 11°,25, p. 0m,7284.
Eau dans les cloches	3,3			3,4			2,7	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	97,55			104,21			103,57	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	cc 15,80	T. 11°,9, p. 0m,7035.	cc 17,3	T. 11°,9, p. 0m,6999.	cc 53,0	T. 11°,9, p. 0m,7004.
Oxygène et azote à 0°, p. 0m,76	14,02		15,27		46,81	
Acide carbonique	83,53		88,94		56,76	
Acide carbonique dissous	3,20		3,22		1,91	
Gaz azote à 11°,5, p. 0m,7294	10,1		12,0		12,2	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	9,30		11,00		11,20	
Oxygène	4,72		4,27		35,61	

Expérience XXIII, 18 octobre 1860 (1). — Feuilles d'avoine, 10gr,77. Exposition à la lumière de midi à 1 heure.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	126,00
Oxygène	6,99
Azote	12,91

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 708gr,45, contenant.	CO^2	89,26	O	4,95	Az	9,15
Retiré		92,30		5,83		10,17
Dans les feuilles		3,04		0,88		1,02

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 694gr,13, contenant.	CO^2	87,46	O	4,85	Az	8,96
Avant l'exposition		90,50		5,73		9,98
Après l'exposition, retiré		59,98		35,80		10,17
	CO^2 disparu	30,52	O apparu	30,07	Az excédant	0,19

(1)

Gas extraits.

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	700,0 gr		Ballon (2), eau	708,45 gr		Ballon (3), eau	694,13 gr	
Gaz obtenus	108,7 cc	T. 12°,1, p. 0m,7236.		115,3 cc	T. 12°,1, p. 9m,7237.		114,6 cc	T. 12°,1, p. 0m,7226.
Eau dans les cloches	3,3			3,5			3,1	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	99,03			105,08			104,27	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	16,2 cc	T. 12°,9, p. 0m,6930.		18,8 cc	T. 12°,9, p. 0m,6778.		52,5 cc	T. 12°,9, p. 0m,6969.
Oxygène et azote à 0°, p. 0m,76.	13,93			16,00			45,97	
Acide carbonique	85,10			89,08			58,30	
Acide carbonique dissous	3,10			3,22			1,68	
Gaz azote à 12°,0, p. 0m,7250	10,10			13,8			13,8	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	9,04			10,17			10,17	
Oxygène	4,80			5,83			35,80	

Expérience XXIV, 23 octobre 1860 (1). — Feuilles de laurier-rose, $10^{gr},32$. Exposition à la lumière de $11^{h}\,30^{m}$ à 1 heure. Ciel nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau distillée employée, gaz à 0° et à la pression de $0^{m},76$:

	cc
Acide carbonique	90,20
Oxygène	7,18
Azote	13,37

Dans l'eau on avait dissous du nitrate de soude, $0^{gr},5$ par litre, pour voir si en présence de ce sel les feuilles émettraient plus d'azote.

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $711^{gr},58$, contenant.	CO^2	65,08	O	5,18	Az	9,65
Retiré		68,56		4,40		11,90
Dans les feuilles		3,48		— 0,78		2,25

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $696^{gr},33$, contenant.	CO^2	62,81	O	5,00	Az	9,31
Avant l'exposition		66,29		4,22		11,56
Après l'exposition, retiré		43,66		27,68		11,80
	CO^2 disparu	22,63	O apparu	23,46	Az excédant	0,24

La présence du nitrate de soude n'a pas augmenté l'émission du gaz azote.

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau................	710^{gr},65		Ballon (2), eau..	711^{gr},58		Ballon (3), eau...	696^{gr},33	
Gaz obtenus....................	87^{cc},0	T. 12°,8, p. 0^{m},7000.		92^{cc},6	T. 12°,8, p. 0^{m},7045.		91^{cc},6	T. 12°,8, p. 0^{m},7058.
Eau dans les cloches...........	2,4			3,2			2,8	
Gaz à 0° et à la p. de 0^{m},76.....	76,55			82,00			81,24	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote...............	16^{cc},5	T. 12°,0, p. 0^{m},7016.	18^{cc},3	T. 12°,0, p. 0^{m},7069.	44^{cc},54	T. 12°,0, p. 0^{m},7029.
Oxygène et azote à 0°, p. 0^{m},76.	14,60		16,30		39,48	
Acide carbonique..............	61,95		65,70		41,76	
Acide carbonique dissous.......	2,15		2,86		1,90	
Gaz azote à 12°,4, p. 0^{m},7321..	10,3		12,9		12,8	
Azote à 0° et à la p. de 0^{m},76....	9,50		11,90		11,80	
Oxygène....................	5,10		4,40		27,68	

Expérience XXV, 14 août 1861 (1). — Quatorze feuilles de laurier-rose cueillies au soleil, pesant $10^{gr},11$. Exposition à la lumière de 11 heures à midi. Ciel nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^{m},76$:

	cc
Acide carbonique	56,87
Oxygène......................	6,24
Azote	11,91

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $711^{gr},19$, contenant.	CO^2	40,47	O	4,44	Az	8,48
Retiré..............................		44,85		4,30		10,07
Dans les feuilles......................		4,38		— 0,14		1,59

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $695^{gr},69$, contenant.	CO^2	39,56	O	4,34	Az	8,29
Avant l'exposition......................		43,94		4,20		9,88
Après l'exposition, retiré..................		29,15		18,80		10,38
	CO^2 disparu...	14,79	O apparu	14,60	Az excédant	0,50

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	712,9 gr		Ballon (2), eau	711,19 gr		Ballon (3), eau	695,69 gr	
Gaz obtenus	66,8 cc	T. 21°,8, p. 0^m,6388.		74,1 cc	T. 21°,8, p. 0^m,6424.		73,5 cc	T. 21°,8, p. 0^m,6437.
Eau dans les cloches	2,7			2,2			1,9	
Gaz à 0° et à la p. de 0^m,76	52,00			58,01			57,65	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	19,3 cc	T. 21°,8, p. 0^m, 5502.		21,7 cc	T. 21°,8, p. 0^m,5434.		40,8 cc	T. 21°,8, p. 0^m,5868.
Oxygène et azote à 0°, p. 0^m,76	12,94			14,37			29,18	
Acide carbonique	39,06			43,64			28,47	
Acide carbonique dissous	1,48			1,21			0,68	
Gaz azote à 21°,2, p. 0^m,7171	9,7			11,50			11,85	
Azote à 0° et à la p. de 0^m,76	8,49			10,07			10,38	
Oxygène	4,45			4,30			18,80	

Expérience XXVI, 16 août 1861 (1). — Dix feuilles de laurier-rose cueillies au soleil et pesant 10gr,50. Exposition à la lumière de 11 heures à midi et demi.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique..............	83,60
Oxygène	5,30
Azote.........	10,91

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 709gr,75, contenant.	CO^2	59,52	O	3,77	Az	7,75
Retiré..............................		64,00		2,64		9,95
Dans les feuilles......................		4,48		— 1,13		2,20

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 694gr,2, contenant...	CO^2	58,04	O	3,69	Az	7,58
Avant l'exposition.....................		62,52		2,56		9,78
Après l'exposition, retiré.................		36,41		30,13		10,11
	CO^2 disparu...	26,11	O apparu	27,57	Az excédant	0,33

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau................	711,95 gr		Ballon (2), eau ..	709,75 gr		Ballon (3), eau...	694,2 gr	
Gaz obtenus..................	85,5 cc	T. 22°,8, p. 0m,6499.		91,3 cc	T. 22°,8, p. 0m,6696.		92,2 cc	T. 22°,8, p. 0m,6727.
Eau dans les cloches...........	3,2			3,7			3,5	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	69,04			74,25			75,42	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote..............	17,9 cc	T. 22°,8, p. 0m,5312.	19,5 cc	T. 22°,8, p. 0m,5318.	54,7 cc	T. 22°,8, p. 0m,6057.
Oxygène et azote à 0°, p. 0m,76..	11,55		12,59		40,24	
Acide carbonique..............	57,49		61,66		35,18	
Acide carbonique dissous.......	2,03		2,34		1,23	
Gaz azote à 21°,6, p. 0m,7158..	8,9		11,4		11,59	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76......	7,77		9,95		10,11	
Oxygène......................	3,78		2,64		30,13	

Experience XXVII, 18 août 1861 (1). — Dix-sept feuilles de pêcher prises au soleil et pesant $10^{gr},03$. Exposition à la lumière de 11 heures à 1 heure.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^{m},76$:

	cc
Acide carbonique	98,00
Oxygène	5,36
Azote	10,03

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $711^{gr},21$, contenant.	CO_2	69,69	O	3,81	Az	7,15
Retiré		75,58		1,68		9,70
Dans les feuilles		5,89		— 2,13		2,55

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $700^{gr},76$, contenant.	CO_2	68,67	O	3,76	Az	7,00
Avant l'exposition.		74,56		1,63		9,55
Après l'exposition, retiré		32,72		43,55		9,80
	CO_2 disparu...	41,84	O apparu	41,92	Az excédant	0,25

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau................	gr 706,9		Ballon (2), eau...	gr 711,21		Ballon (3), eau...	gr 700,76	
Gaz obtenus..................	cc 92,3	T. 22°,4, p. 0^m,6861.		cc 99,3	T. 22°,4, p. 0^m,6958.		cc 100,2	T. 22°,4, p. 0^m,6970.
Eau dans les cloches...........	4,6			4,3			4,6	
Gaz à 0° et à la p. de 0^m,76....	77,01			84,03			84,69	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote..............	cc 16,7	T. 22°,3, p 0^m,5483.	cc 17,4	T. 22°,3, p. 0^m,5392.	cc 63,4	T. 22°,3, p. 0^m,6756.
Gaz à 0° et à la p. de 0^m,76....	10,89		11,41		53,32	
Acide carbonique..............	66,12		72,62		31,37	
Acide carbonique dissous......	3,15		2,62		1,35	
Gaz azote à 21°,2, p. 0^m,7176.	8,1		11,1		11,15	
Azote à 0° et à la p. de 0^m,76....	7,1		9,70		9,80	
Oxygène......................	3,79		1,68		43,55	

Expérience XXVIII, 20 août 1861 (1). — **Dix-sept feuilles de pêcher cueillies au soleil et pesant** 10^{gr},02. Exposition au soleil de 9 heures à 11^{h} 20^{m}. Ciel nuageux.

Dans 1000 grammes d'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de 0^{m},76 :

	cc
Acide carbonique	103,69
Oxygène	4,79
Azote	11,02

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 711^{gr},63, contenant.	CO^2	73,79	O	3,41	Az	7,84
Retiré		77,50		1,72		9,19
Dans les feuilles		3,71	—	1,69		1,35

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 701^{gr},23, contenant.	CO^2	72,86	O	3,59	Az	7,73
Avant l'exposition		76,57		1,90		9,08
Après l'exposition, retiré		42,05		36,92		9,66
	CO^2 disparu	34,52	O apparu	35,02	Az excédant	0,58

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles: Avant l'exposition au soleil.		Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	707,50 gr	Ballon (2), eau .	711,63 gr	Ballon (3), eau...	701,23 gr	
Gaz obtenus............... ...	94,6 cc	T. 21°,15, p. 0m,6926.	98,9 cc	T. 21°,15, p. 0m,6985.	101,0 cc	T. 21°,15, p. 0m,7004.
Eau dans les cloches.........	6,5		5,8		6,1	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	79,97		84,32		86,35	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote............ ..	16,4 cc	T. 21°,1, p. 0m,5587.	16,5 cc	T. 21°,1, p. 0m,5412.	61,0 cc	T. 21°,1, p. 0m,6253.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76.....	11,9		10,91		46,58	
Acide carbonique............	68,78		73,41		39,77	
Acide carbonique dissous......	4,48		4,09		2,28	
Gaz azote à 19°,8, p. 0m,7237..	8,8		10,4		10,9	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76....	7,80		9,19		9,66	
Oxygène.....................	3,39		1,72		36,92	

24.

Expérience XXIX, 21 août 1861 (1). — Trente-huit feuilles de saule prises au soleil et pesant 10gr,12. Exposition à la lumière, de 10 heures à 11h 45m. Ciel sans nuages.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	95,70
Oxygène	5,49
Azote	10,83

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 713gr,3, contenant	CO^2	68,26	O	3,92	Az	7,72
Retiré		80,86		1,93		8,65
Dans les feuilles		12,60		−1,99		0,93

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 698gr,08, contenant	CO^2	66,81	O	3,83	Az	7,56
Avant l'exposition		79,41		1,84		8,49
Après l'exposition, retiré		40,10		39,42		9,10
	CO^2 disparu	39,31	O apparu	37,58	Az excédant	0,61

(1)

Gaz extraits.

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	712,35 gr	Ballon (2), eau	713,3 gr	Ballon (3), eau	698,08 gr	
Gaz obtenus	94,4 cc	T. 20°,7, p. 0^{m},6911	102,9 cc	T. 20°,7, p. 0^{m},7044.	105,5 cc	T. 20°,7, p. 0^{m},7000.
Eau dans les cloches	3,6		3,8		3,5	
Gaz à 0° et à la p. de 0^{m},76	79,80		88,66		87,33	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	17,2 cc	T. 20°,5, p. 0^{m},5525.	16,0 cc	T. 20°,5, p. 0^{m},5404.	63,0 cc	T. 20°,5, p. 0^{m},6292.
Gaz à 0° et à la p. de 0^{m},76	11,63		10,58		48,52	
Acide carbonique	68,17		78,08		38,81	
Acide carbonique dissous	2,51		2,78		1,29	
Gaz et azote à 19°,3, p. 0^{m},726.	8,65		9,7		10,2	
Azote à 0° et à la p. de 0^{m},76	7,72		8,65		9,10	
Oxygène	3,91		1,93		39,42	

Expérience XXIX, 21 août 1861 (1). — Trente-huit feuilles de saule prises au soleil et pesant 10gr,12. Exposition à la lumière, de 10 heures à 11h 45m. Ciel sans nuages.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	95,70
Oxygène	5,49
Azote	10,83

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 713gr,3, contenant	CO^2	68,26	O	3,92	Az	7,72
Retiré		80,86		1,93		8,65
Dans les feuilles		12,60		−1,99		0,93

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 698gr,08, contenant	CO^2	66,81	O	3,83	Az	7,56
Avant l'exposition		79,41		1,84		8,49
Après l'exposition, retiré		40,10		39,42		9,10
	CO^2 disparu	39,31	O apparu	37,58	Az excédant	0,61

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	712gr,35	Ballon (2), eau	713gr,3	Ballon (3), eau	698gr,08	
Gaz obtenus	94cc,4	T. 20°,7, p. 0m,6911	102cc,9	T. 20°,7, p. 0m,7044.	105cc,5	T. 20°,7, p. 0m,7000.
Eau dans les cloches	3,6		3,8		3,5	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	79,80		88,66		87,33	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	17cc,2	T. 20°,5, p. 0m,5525.	16cc,0	T. 20°,5, p. 0m,5404.	63cc,0	T. 20°,5, p. 0m,6292.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	11,63		10,58		48,52	
Acide carbonique	68,17		78,08		38,81	
Acide carbonique dissous	2,51		2,78		1,29	
Gaz et azote à 19°,3, p. 0m,726.	8,65		9,7		10,2	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	7,72		8,65		9,10	
Oxygène	3,91		1,93		39,42	

Expérience XXX, 23 août 1861 (1). — Quarante-trois feuilles de saule, pesant $10^{gr},10$. Exposition à la lumière, de $9^h 10^m$ à 11 heures.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	89,30
Oxygène	6,09
Azote	11,39

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $713^{gr},35$, contenant.	CO^2	63,70	O	4,34	Az	8,13
Retiré		70,60		1,33		8,94
Dans les feuilles		6,90		— 3,01		0,81

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $698^{gr},35$, contenant.	CO^2	62,36	O	4,25	Az	7,96
Avant l'exposition		69,26		1,24		8,77
Après l'exposition, retiré		31,73		38,52		9,23
	CO^2 disparu	37,53	O apparu	37,28	Az excédant	0,46

(1)

Gas extraits.

	De l'eau employée		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau............	712,85 gr	Ballon (2), eau...	713,35 gr	Ballon (3), eau...	698,35 gr	
Gaz obtenus.	88,7 cc	T. 19°,9, p $0^m,6799$.	94,7 cc	T. 19°,9, p. $0^m,6840$.	93,6 cc	T. 19°,9, p. $0^m,6835$.
Eau dans les cloches.........	3,2		2,0		3,1	
Gaz à 0° et à la p. de $0^m,76$. .	73,96		79,45		78,47	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote............	18,4 cc	T. 19°,9, p. $0^m,5221$.	15,7 cc	T. 19°,9, p. $0^m,5334$.	61,8 cc	T. 19°,9, p. $0^m,6299$.
Gaz à 0° et à la p. de $0^m,76$...	12,46		10,27		47,75	
Acide carbonique...........	61,50		69,18		30,72	
Acide carbonique dissous.....	2,16		1,42		1,01	
Gaz azote à 18°,9, p. $0^m,72135$.	9,15		10,07		10,40	
Azote à 0° et à la p. de $0^m,76$.	8,12		8,94		9,23	
Oxygène..................	4,34		1,33		38,52	

Expérience XXXI, 24 août 1861 (1). — Onze feuilles de lilas, $10^{gr},25$. Exposition à la lumière de $8^h 30^m$ à $10^h 30^m$. Ciel très-nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

Acide carbonique	CO^2	cc 76,32
Oxygène................		6,05
Azote..................		11,19

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

Eau dans le ballon (2), $713^{gr},00$, contenant.	CO^2	cc 54,42	O	cc 4,31	Az	cc 7,99
Retiré..........................		64,24		2,24		9,54
Dans les feuilles.....................		9,82		— 2,07		1,55

Exposition au soleil.

Eau dans le ballon (3), $698^{gr},25$, contenant.	CO^2	cc 53,29	O	cc 4,22	Az	cc 7,82
Avant l'exposition....................		63,11		2,15		9,37
Après l'exposition, retiré..		44,63		20,72		9,54
	CO^2 disparu...	18,48	O apparu	18,57	Az excédant	0,17

(1)

Gaz extraits.

	De l'eau employée.	De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.	De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.
Ballon (1), eau............	712gr,5	Ballon (2), eau... 713gr,0	Ballon (3), eau... 698gr,25
Gaz obtenus................	79cc,1 T. 19°,3, p. 0m,6616.	88cc,9 T. 19°,3, p. 0m,6723.	88cc,6 T. 19°,3, p. 0m,6733.
Eau dans les cloches.........	2,9	3,7	3,3
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76..	64,31	73,45	73,31

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote............	18cc,2 T. 19°,3, p. 0m,5471.	17cc,8 T. 19°,3, p. 0m,5348.	41cc,7 T. 19°,3, p. 0m,5885.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76 .	12,29	11,74	30,26
Acide carbonique............	52,01	61,71	43,05
Acide carbonique dissous....	2,36	2,53	1,58
Gaz azote à 19°,3, p. 0m,7223.	8,95	10,65	10,70
Azote 0° et à la p. de 0m,76..	7,98	9,50	9,54
Oxygène....................	4,31	2,24	20,72

Expérience XXXII, 25 août 1861 (1). — Dix feuilles de lilas, $10^{gr},12$. Exposition à la lumière, de 1^h5^m à 2^h15^m. Ciel très-nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	81,15
Oxygène	6,12
Azote	11,33

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $713^{gr},78$, contenant.	CO^2	57,92	O	4,57	Az	8,09
Retiré		67,42		2,57		9,49
Dans les feuilles		9,50		— 1,80		1,40

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $698^{gr},43$, contenant.	CO^2	56,68	O	4,27	Az	7,92
Avant l'exposition		66,10		2,47		9,32
Après l'exposition, retiré		46,43		22,12		9,45
	CO^2 disparu	19,75	O apparu	19,65	Az excédant	0,12

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	gr 711,85	Ballon (2), eau...	gr 713,78	Ballon (3), eau ..	gr 698,43	
Gaz obtenus...............	cc 81,5	T. 18°,6, p. 0m,6683.	cc 91,6	T. 18°,6, p. 0m,6801.	cc 91,0	T. 18°,6, p. 0m,6805.
Eau dans les cloches.........	3,6		3,9		3,5	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76...	67,09		76,74		76,29	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote...........	cc 18,1	T. 17°,8, p. 0m,5543.	cc 17,7	T. 17°,8, p. 0m,5496.	cc 42,8	T. 17°,8, p. 0m,5951.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76..	12,44		12,06		31,57	
Acide carbonique..	54,65		64,68		44,72	
Acide carbonique dissous. ...	2,40		2,74		1,71	
Gaz azote à 17°,7, p. 0m,7265..	9,0		10,57		10,53	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76.	8,08		9,49		9,45	
Oxygène...................	4,36		2,57		21,12	

Expérience XXXIII, 27 août 1861. — Quarante-deux aiguilles de pin maritime prises au soleil et pesant $12^{gr},02$. Exposition à la lumière, de 9 heures à 1 heure. Ciel très-nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^{m},76$:

	cc
Acide carbonique.............	75,22
Oxygène....................	6,44
Azote......................	11,67

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $711^{gr},28$, contenant.	CO^2	53,45	O	4,58	Az	8,30
Retiré..............................		57,88		3,30		10,02
Dans les feuilles....................		4,43		— 1,28		1,72

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $696^{gr},08$, contenant.	CO^2	52,40	O	4,49	Az	8.12
Avant l'exposition..................		56,83		3,21		9,84
Après l'exposition, retiré...........		15,23		46,51		10,28
	CO^2 disparu...	41,60	O apparu	43,30	Az excédant	0,44

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau.............	gr 712,3	Ballon (2), eau..	gr 711,28	Ballon (3), eau...	gr 696,08	
Gaz obtenus.................	cc 78,3	T. 17°,9, p. 0^{m},6667	cc 8,30	T. 17°,9, p. 0^{m},6681.	cc 85,9	T. 17°,9, p. 0^{m},6739.
Eau dans les cloches.........	3,1		3,3		3,1	
Gaz à 0° et à la p. de 0^{m},76...	64,46		68,48		71,49	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote............	cc 18,8	T. 17°,9, p. 0^{m},5576.	cc 19,7	T. 17°,9, p. 0^{m},5476.	cc 70,0	T. 17°,9, p. 0^{m},6585.
Gaz à 0° et à la p. de 0^{m},76...	12,95		13,32		56,79	
Acide carbonique............	51,51		55,16		14,70	
Acide carbonique dissous.....	2,02		2,72		0,53	
Gaz azote à 17°,4. p. 0^{m},7264.	9,25		11,15		11,45	
Azote à 0° et à la p. de 0^{m},76.	8,31		10,02		10,28	
Oxygène.......... ..	4,59		3,30		46,51	

Expérience XXXIV, 28 août 1861 (1). — Aiguilles de pin maritime prises à l'ombre et pesant 12gr,07. Exposition à lumière, de 8 heures à 10h 30m. Ciel découvert.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	103,21
Oxygène..................	5,70
Azote.....	11,07

Résumé de l'expérience :

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 711gr,8, contenant..	CO^2	73,39	O	4,05	Az	7,88
Retiré.........................		80,33		3,24		9,80
Dans les feuilles.....................		6,94		− 0,81		1,92

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 695gr,33, contenant.	CO^2	71,77	O	3,96	Az	7,70
Avant l'exposition.................. ...		78,71		3,15		9,62
Après l'exposition, retiré...............		33,84		48,77		10,11
	CO^2 disparu...	44,87	O apparu	45,62	Az excédant	0,49

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau...........	712,55 gr		Ballon (2), eau...	711,8 gr		Ballon (3), eau...	695,33 gr	
Gaz obtenus.................	96,9 cc	T. 18°,2, p. 0m,6933.		105,4 cc	T. 18°,2, p. 0m,7023.		105,0 cc	T. 18°,2, p. 0m,7065.
Eau dans les cloches........	3,6			2,8			4,0	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	82,87			91,31			91,51	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote.............	17,6 cc	T. 17°,8, p. 0m,5497.	19,6 cc	T. 17°,8, p. 0m,5387.	73,5 cc	T. 17°,8, p. 0m,6488.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76. ..	11,95		13,04		58,91	
Acide carbonique.	70,92		78,27		32,60	
Acide carbonique dissous.....	2,61		2,06		1,24	
Gaz azote à 17°,8, p. 0m,7214..	8,85		11,00		11,35	
Azote à 0 et à la p. de 0m,76....	7,89		9,80		10,11	
Oxygène....................	4,06		3,24		48,77	

Expérience XXXV, 29 août 1861 (1). — Feuilles de carotte cueillies au soleil et pesant 10 grammes. Exposition à la lumière, de 11 heures à 1 heure.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de 0m,76 :

	cc
Acide carbonique	98,91
Oxygène	5,54
Azote	10,79

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 713gr,25, contenant.	CO^2	70,54	O	4,00	Az	7,70
Retiré		86,24		0,60		9,39
Dans les feuilles		15,70		— 3,40		1,69

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 696gr,9, contenant...	CO^2	68,93	O	3,86	Az	7,52
Avant l'exposition		84,63		0,46		9,21
Après l'exposition, retiré		40,35		43,27		9,83
	CO^2 disparu...	44,28	O apparu	42,81	Az excédant	0,62

(1)

Gas extraits.

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	712,4 gr		Ballon (2), eau	713,25 gr		Ballon (3), eau	696,9 gr	
Gaz obtenus	93,9 cc	T. 18°,9, p. 0m,6868.		108,8 cc	T. 18°,9, p. 0m,7056.		106,0 cc	T. 18°,9, p. 0m,7062.
Eau dans les cloches	3,9			2,9			3,7	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	79,37			94,04			92,12	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	17,3 cc	T. 18°,8, p. 0m,5467.		15,3 cc	T. 18°,8, p. 0m,5305.		67,7 cc	T. 18°,8, p. 0m,6371.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	11,64			9,99			53,10	
Acide carbonique	67,73			84,05			39,02	
Acide carbonique dissous	2,73			2,19			1,33	
Gaz azote à 18°,2, p. 0m,7246	8,6			10,5			11,0	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	7,69			9,39			9,83	
Oxygène	3,95			0,60			43,27	

Expérience XXXVI, 30 août 1861 (1). — Onze feuilles de laurier-cerise, pesant $12^{gr},22$. Exposition à la lumière, de 9 heures à $11^h 15^m$. Ciel très-nuageux.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique................	92,34
Oxygène....................	6,25
Azote......................	11,00

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $710^{gr},73$, contenant..	CO^2	65,43	O	4,42	Az	7,78
Retiré................................		73,65		3,20		10,62
Dans les feuilles........................		8,22		−1,22		2,84

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $693^{gr},43$, contenant...	CO^2	63,70	O	4,32	Az	7,63
Avant l'exposition......................		71,92		3,10		10,47
Après l'exposition, retiré................		41,44		32,41		10,69
	CO^2 disparu	30,48	O apparu	29,31	Az excédant	0,22

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	712,9 gr	Ballon (2), eau	710,73 gr	Ballon (3), eau	693,43 gr	
Gaz obtenus	89,7 cc	T. 19°,3, p. 0m,5612.	99,1 cc	T. 19°,2, p. 0m,5324.	97,8 cc	T. 19°,3, p. 0m,5355.
Eau dans les cloches	3,6		3,9		2,8	
Gaz à 0° et la p. de 0m,76	75,44		84,75		83,41	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	18,0 cc	T. 19°,12, p. 0m,5547.	20,2 cc	T. 19°,12, p. 0m,5562.	56,5 cc	T. 19°,12, p. 0m,6203
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	12,28		13,82		43,10	
Acide carbonique	63,16		70,93		40,31	
Acide carbonique dissous	2,47		2,72		1,13	
Gaz azote à 18°, p. 0m,7274	8,75		11,85		11,93	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	7,84		10,62		10,69	
Oxygène	4,44		3,20		32,41	

Expérience XXXVII, 31 août 1861 (1). — *Ceratophyllum submersum* de la rivière de la Sauër, 12 grammes. Exposition à la lumière, de $8^h 45^m$ à $11^h 40^m$. Ciel sans nuages.

Dans 1000 grammes d'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	95,30
Oxygène	6,34
Azote	11,24

Résumé de l'expérience.

		cc		cc		cc
Atmosphère des feuilles.						
Eau dans le ballon (2), $712^{gr},65$, contenant...	CO^2	67,92	O	4,52	Az	8,02
Retiré		75,28		1,26		9,02
Dans les feuilles		7,36		— 3,26		1,00
Exposition au soleil.						
Eau dans le ballon (3), $694^{gr},15$, contenant...	CO^2	66,15	O	4,40	Az	7,81
Avant l'exposition		73,51		1,14		8,81
Après l'exposition, retiré		35,13		37,77		9,22
	CO^2 disparu	38,38	O apparu	36,63	Az excédant	0,41

(1)

Gaz extraits.

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	713,35 gr	Ballon (2), eau	712,65 gr	Ballon (3), eau	694,15 gr	
Gaz obtenus	92,8 cc	T. 19°,7, p. 0m,6881.	97,5 cc	T. 19°,7, p. 0m,6920.	95,4 cc	T. 19°,7, p. 0m,6906.
Eau dans les cloches	3,1		3,8		3,6	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	78,37		82,81		80,86	
Après l'absorption de l'acide carbonique :						
Oxygène et azote	18,2 cc	T. 19°,3, p. 0m,5530.	15,4 cc	T. 19°,3, p. 0m,5357.	60,1 cc	T. 19°,3, p. 0m,6275.
Gaz à 0° et la p. de 0m,76	12,54		10,28		46,99	
Acide carbonique	65,83		72,53		33,87	
Acide carbonique dissous	2,13		2,75		1,26	
Gaz azote à 18°,4, p. 0m,7241	9,0		10,1		10,33	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	8,02		9,02		9,22	
Oxygène	4,52		1,26		37,77	

Expérience XXXVIII, 1er septembre 1861 (1). — Trois feuilles de laurier-cerise, pesant $6^{gr},21$. Exposition à la lumière, de $8^h 30^m$ à $10^h 10^m$. Ciel sans nuages.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique	97,18
Oxygène	5,19
Azote	11,84

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $717^{gr},09$, contenant...	CO^2	69,69	O	3,72	Az	8,49
Retiré		75,91		2,70		10,14
Dans les feuilles		6,22		— 1,02		1,65

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $700^{gr},24$, contenant...	CO^2	68,05	O	3,63	Az	8,29
Avant l'exposition		74,27		2,61		9,94
Après l'exposition, retiré		50,20		25,35		10,24
	CO^2 disparu	24,07	O apparu	22,74	Az excédant	0,30

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau................	gr 712,8	Ballon (2), eau...	gr 717,09	Ballon (3), eau...	gr 700,24	
Gaz obtenus..................	cc 93,6	T. 19°,6, p. 0m,6863.	cc 101,4	T. 19°,6, p. 0m,6943.	cc 99,3	T. 19°,6, p. 0m,6921.
Eau dans les cloches...........	3,7		3,3		3,0	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	78,86		86,44		84,37	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote..............	cc 18,0	T. 19°,4, p. 0m,5491.	cc 19,4	T. 19°,4, p. 0m,537.	cc 48,3	T. 19°,4, p. 0m,5997.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76.....	12,14		12,84		35,59	
Acide carbonique..............	66,72		73,60		48,78	
Acide carbonique dissous......	2,55		2,31		1,42	
Gaz azote à 18°,4, p. 0m,7205...	8,9		10,7		10,8	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76....	8,44		10,14		10,24	
Oxygène......................	3,70		2,70		25,35	

Expérience XXXIX, 2 septembre 1861 (1). — Anémone d'eau douce, tiges et feuilles submergées, de la rivière de la Saüer, 10 grammes. Exposition à la lumière, de $8^h 45^m$ à $10^h 30^m$. Ciel sans nuages

Dans 1000 grammes d'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m 76$:

	cc
Acide carbonique	100,00
Oxygène	6,00
Azote	11,11

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 711gr,1, contenant.	CO^2	72,57	O	4,26	Az	7,90
Retiré		77,63		1,82		9,46
Dans les feuilles		5,06		— 2,56		1,56

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 696gr,25, contenant.	CO^2	71,05	O	4,18	Az	7,74
Avant l'exposition		76,11		1,62		9,30
Après l'exposition, retiré		33,23		43,25		9,73
	CO^2 disparu...	42,88	O apparu	41,63	Az excédant	0,43

(1) *Gas extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau...............	713,4 gr	Ballon (2), eau...	711,1 gr	Ballon (3), eau...	696,25 gr	
Gaz obtenus..................	98,0 cc	T. 19°,9, p. 0m,6895.	101,9 cc	T. 19°,9, p. 0m,6921.	100,0 cc	T. 19°,9, p. 0m,6928.
Eau dans les cloches...........	3,1		3,4		4,0	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76....	82,87		86,49		84,97	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote.............	18,2 cc	T. 19°,6, p. 0m,5453.	17,3 cc	T. 19°,6, p. 0m,5309.	68,2 cc	T. 19°,6, p. 0m,6328.
Gaz à 0° et la p. de 0m,76.....	12,21		11,28		52,98	
Acide carbonique..............	70,66		75,21		31,99	
Acide carbonique dissous.....	2,16		2,42		1,24	
Gaz azote à 18°,9, p. 0m,7183.	8,97		10,7		11,0	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76...	7,93		9,46		9,73	
Oxygène.....................	4,28		1,82		43,25	

Expérience XL, 8 septembre 1861 (1). — Feuilles de thuya, 10 grammes. Exposition à la lumière, de $11^h 15^m$ à $1^h 15^m$. Ciel nuageux.

Dans 1000 grammes d'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique.....................	84,39
Oxygène.............................	6,21
Azote...............................	11,26

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), 711gr,3, contenant.	CO^2	60,02	O	4,41	Az	8,00
Retiré..............................		64,59		3,97		11,07
Dans les feuilles....................		4,57		— 0,44		3,07

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), 696gr,00, contenant.	CO^2	58,73	O	4,32	Az	7,83
Avant l'exposition..................		63,30		3,88		10,90
Après l'exposition..................		34,45		32,75		10,85
	CO^2 disparu...	28,85	O apparu	28,87	Az manquant	0,05

(1) *Gaz extraits.*

	De l'eau employée.			De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.			De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	713,4 gr		Ballon (2), eau	711,3 gr		Ballon (3), eau	696,0 gr	
Gaz obtenus	85,2 cc	T. 19°,0, p. 0m,6723.		92,5 cc	T. 19°,0, p. 0m,6791.		92,0 cc	T. 19°,0, p. 0m,6799.
Eau dans les cloches	3,3			3,6			3,4	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	70,47			77,27			76,85	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	18,4 cc	T. 19°,0, p. 0m,5504.	22,4 cc	T. 19°,0, p. 0m,5458.	57,3 cc	T. 19°,0, p. 0m,6185.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76	12,46		15,04		43,60	
Acide carbonique	58,01		62,23		33,25	
Acide carbonique dissous	2,19		2,36		1,20	
Gaz azote à 17°,8, p. 0m,7227	9,0		12,24		12,15	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76	8,03		11,07		10,85	
Oxygène	4,43		3,97		32,75	

Expérience XLI, 11 septembre 1861 (1). — Neuf feuilles de vigne pesant $10^{gr},75$. Exposition à la lumière, de $10^h 10^m$ à $12^h 35^m$. Ciel nuageux.

Dans 1000 grammes d'eau de source employée, gaz à 0° et à la pression de $0^m,76$:

	cc
Acide carbonique.............	69,78
Oxygène.....................	5,67
Azote.......................	11,81

Résumé de l'expérience.

Atmosphère des feuilles.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (2), $711^{gr},9$, contenant..	CO^2	49,67	O	4,03	Az	8,41
Retiré............................		54,90		3,09		9,59
Dans les feuilles.......................		5,23		— 0,94		1,18

Exposition au soleil.

		cc		cc		cc
Eau dans le ballon (3), $696^{gr},35$, contenant.	CO^2	48,59	O	3,94	Az	8,22
Avant l'exposition....................		53,82		3,00		9,40
Après l'exposition....................		36,62		18,54		9,64
	CO^2 disparu...	17,20	O apparu	15,54	Az excédant	0,24

(1) *Gas extraits.*

	De l'eau employée.		De l'eau et des feuilles. Avant l'exposition au soleil.		De l'eau et des feuilles. Après l'exposition au soleil.	
Ballon (1), eau	713,7 gr	Ballon (2), eau...	711,9 gr	Ballon (3), eau...	696,35 gr	
Gaz obtenus	76,0 cc	T. 18°,1, p. 0m,6383.	78,2 cc	T. 14°,1, p. 0m,6614.	78,1 cc	T. 17°,8, p. 0m,6528.
Eau dans les cloches	3,9		4,4		4,1	
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76...	59,86		64,72		62,99	

Après l'absorption de l'acide carbonique :

Oxygène et azote	20,0 cc	T. 18°,0, p. 0m,5051.	18,7 cc	T. 18°,0, p. 0m,5495.	39,2 cc	T. 18°,0, p. 0m,5824.
Gaz à 0° et à la p. de 0m,76...	12,47		12,68		28,18	
Acide carbonique	47,39		52,04		34,81	
Acide carbonique dissous	2,41		2,86		1,81	
Gaz azote à 16°,9, p. 0m,7233.	9,4		10,7		10,75	
Azote à 0° et à la p. de 0m,76...	8,43		9,59		9,64	
Oxygène	4,04		3,09		18,54	

On a vu que dans le procédé suivi pour exécuter ces recherches on suppose que les deux lots de feuilles sur lesquels on opère comparativement sont identiques; qu'en équilibrant un certain nombre de feuilles placées sur le plateau de la balance, par un même nombre de feuilles cueillies à la même branche, au même moment, par conséquent dans les mêmes conditions, on arrive à une parité de poids pour les deux lots, quoique le poids réel ne soit connu qu'approximativement. Toutefois j'ai dû me demander si, malgré ces précautions, l'atmosphère confinée dans l'intérieur ou adhérente à la surface des feuilles était semblable de part et d'autre; si le volume de gaz que l'on extrayait immédiatement à l'aide de l'appareil n° 2 représentait bien le volume de gaz contenu dans les feuilles que l'on exposait à la lumière solaire dans l'appareil n° 3. Les expériences faites pour répondre à cette question ont montré que si l'égalité des volumes de gaz n'est pas absolue dans les deux lots, la différence est assez faible pour ne pas avoir d'influence sur les résultats.

Les parties vertes des végétaux terrestres, comme celles des végétaux aquatiques, modifient si subitement l'atmosphère de l'eau, en absorbant l'oxygène dissous et en produisant de l'acide carbonique, qu'à moins d'opérer avec une simultanéité tout à fait impraticable, on ne saurait obtenir de lots de feuilles, de même poids, de même origine et placés dans des appareils semblables, des gaz d'une composition identique. Heureusement que des éléments gazeux communs à la plante et à l'eau dans laquelle elle est submergée, il en est un, l'azote, qui semble rester invariable; de sorte que les atmosphères fournies par deux lots de feuilles de même poids devront renfermer la même quantité d'azote, quelles que soient les légères différences que l'on pourra constater dans les proportions de l'oxygène ou de l'acide carbonique; et si, après une opération dirigée avec tout le soin convenable, l'on n'obtenait pas de part et d'autre des volumes égaux

de gaz azote, c'est que l'égalité n'existait plus, et cette inégalité pourrait tout aussi bien se présenter pour le gaz oxygène et le gaz acide carbonique. Pour être fixé sur ce point, j'ai fait quelques expériences.

Expérience XLII, 29 août 1861 (1). — Gaz azote obtenu de 10 grammes de feuilles de carottes, en opérant avec des appareils différents.

Dans l'expérience XXXV, faite sur des feuilles de carotte, l'eau employée renfermait :

Pour 1000 grammes : $10^{cc},79$ de gaz azote, à 0° et à la p. $0^{m},76$.

On avait monté un quatrième appareil dont le ballon (4), où l'on avait aussi introduit 10 gramme de feuilles, renfermait :

	cc
Eau $665^{gr},85$, contenant : Azote.	7,19
Azote retiré.	9,12
Azote obtenu en excès par l'appareil (4). . .	1,93
Azote obtenu en excès par l'appareil (2). . . .	1,69
Différence. . .	0,24

La différence est de $\frac{2}{10}$ de centimètre cube ; mais je ferai remarquer que les fanes de carotte étant formées de tiges, de brachioles et de feuilles, il est plus difficile d'en expulser l'air adhérent que de feuilles d'une conformation plus régulière.

(1) Ballon (4), eau. . . . . $665^{gr},85$ Feuilles, 10 grammes.

Après l'absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène :

	cc
Gaz azote à la t. 18°,2 et à la p. de $0^{m},7246$.	10,2
Gaz azote à la t. de 0° et à la p. $0^{m},76$.	9,12

Expérience XLIII, 30 août 1861. — Gaz azote obtenu de 11 grammes de feuilles de laurier-cerise, en opérant avec deux appareils différents.

Dans l'expérience XXXVI, faite sur des feuilles de laurier-cerise, il y avait, dans l'eau employée :

Pour 1000 grammes : 11 centimètres cubes de gaz azote à 0° et à la p. $0^m,76$.

Dans un quatrième appareil, le ballon où l'on avait introduit 11 grammes de feuilles, renfermait :

	cc
Eau $662^{gr},83$, contenant : Azote......	7,29 (1)
On a retiré : Azote.................	10,13
Azote obtenu en excès par l'appareil (4).	2,84
Azote obtenu par l'appareil (2).......	2,84
Différence...	0,00

L'appareil (4), enveloppé d'un drap noir, était resté exposé au soleil pendant $2^h 15^m$.

(1) Ballon (4) eau................................ $662^{gr},83$ Feuilles, 11 grammes.

Après l'absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène :

	cc
Gaz azote à la t. de 18°,5 et à la p. de $9^m,7274$...	11,30
Gaz azote à la t. de 0° et à la p. $0^m,76$..........	10,13

Expérience XLIV, 10 septembre 1861. — Gaz azote obtenu de 10gr,06 d'aiguilles de pin weymouth, en opérant avec deux appareils différents.

Dans 1000 grammes de l'eau de source employée : Azote, 12cc,55 (1).

	cc
I. Ballon (2), eau 697gr,14 contenant : Azote...	8,75
Retiré.	10,11
Dans les aiguilles.	1,36
II. Ballon (3), eau 712gr,94 contenant : Azote..	8,65
Retiré.	10,28
Dans les aiguilles.	1,33
Différence...	0,03

(1)

Ballon (1) eau.	713gr,3	Ballon (2) 697gr,14	Ballon (3).. ... 712gr,94
Gaz azote à la t. 17°,4 et à la p. 0m,7166.....	10,1	11,14	11,6
Gaz azote à la t. de 0° et à la p. 0m,76........	8,95	10,11	10,28

Expérience XLV, 11 septembre 1861. — Gaz azote obtenu de $10^{gr},75$ de feuilles de vigne, en opérant avec des appareils différents.

Dans l'expérience XLI, faite sur des feuilles de vigne, il y avait, dans l'eau employée,

Pour 1000 grammes, $11^{cc},81$ de gaz azote à 0° et à la p. de $0^{m},76$.

Un quatrième appareil portait un ballon (4) dans lequel il entrait, avec $10^{gr},75$ de feuilles, $664^{gr},65$ d'eau contenant :

	cc
Azote	7,85 (1)
On a retiré : Azote	9,63
Dans les feuilles	1,18
Avec l'appareil (2) on avait retiré : Azote	1,18
Différence	0,00

L'appareil (4) était resté dans l'obscurité pendant $2^{h}25^{m}$.

(1)

	gr
Ballon (4) eau	664,65
Gaz azote à la t. de 16°,65 et à la p. de $0^{m},723$	10,07
Gaz azote à la t. de 0° et à la p. de $0^{m},76$	9,03

L'*azote excédant* ne saurait donc être attribué à l'hétérogénéité des atmosphères des feuilles que l'on traite comparativement, car il semble incontestable que si les différences observées eussent dépendu d'une telle cause, elles ne se seraient pas manifestées constamment dans le même sens; l'azote des gaz dégagés après l'action solaire sur les plantes aurait été tantôt en excès, tantôt en déficit sur l'azote des gaz retirés des plantes non exposées à la lumière. Or, en consultant le tableau où toutes les expériences sont réunies, on verra qu'à une seule exception près, présentée par le *thuya,* on a toujours eu, des feuilles placées au soleil, plus de gaz non absorbables par les réactifs.

DATES des expériences.	DÉSIGNATION des plantes.	POIDS des feuilles.	DURÉE de l'exposition.	ACIDE CARBONIQUE disparu.	OXYGÈNE apparu.	AZOTE apparu.
		gr	h m	cc	cc	cc
1859. Juillet 14	Pêcher	15,00		36,55	37,26	0,54
Août 2	Ceratophyllum submersum (aquatique)	4,00	6.00	50,05	49,35	0,12
8	Menthe aquatique	5,00	4.00	48,38	42,95	0,86
11	Chêne	5,00	3.30	49,33	47,25	0,22
23	Saule	10,00	2.15	42,85	42,12	0,20
25	Pêcher	10,00	2.30	48,64	51,05	0,58
26	Houx	13,00	2.30	17,89	17,36	0,22
29	Algue; aquatique	30,00	3.00	19,00	16,86	0,26
30	Potamogeton crispus (aquatique)	15,00	3.00	54,18	51,37	0,57
31	Boussingaultia	15,00	2.15	25,89	26,91	0,20
1860. Sept. 17	Pervenche	12,80	5.00	26,31	26,78	0,27
20	Sassafras	10,86	3.45	29,98	28,90	0,64
22	Carotte	10,00	2.00	30,01	30,73	080
27	Lierre	18,27	2.00	23,56	23,22	0,70
28	Haricot	10,46	3.00	20,84	20,76	0,38
29	Pêcher	5,07	3.00	54,93	52,98	0,55
Octob. 1	Pêcher	5,32	1.35	24,40	25,72	0,20
4	Ortie	5,32	2.55	30,16	31,28	0,62
5	Carotte	10,00	0.30	19,00	18,27	0,10
13	Pin weymouth	10,00	1.00	24,41	23,91	0,47
17	Pin weymouth	10,00	1.00	31,92	31,42	0,37
18	Avoine	10,77	1.00	30,52	30,07	0,19
23	Laurier-rose	10,32	0.30	22,63	23,46	0,24
1861. Août 14	Laurier rose	10,11	1.00	14,79	14,60	0,50
16	Laurier-rose	10,50		26,31	27,57	0,33
18	Pêcher	10,03		41,84	41,92	0,25
19	Pêcher	10,02	1.45	32,76	33,99	0,72
20	Pêcher	10,02	2.20	34,52	35,02	0,58
21	Saule	10,12	1.45	39,31	37,58	0,61
23	Saule	10,10	1.50	37,53	37,28	0,46
24	Lilas	10,25	2.00	18,48	18,57	0,17
25	Lilas	10,12	1.10	19,75	19,65	0,12
27	Pin maritime	10,02	4.00	41,60	43,30	0,45
28	Pin maritime	12,07	2.30	44,87	45,62	0,49
29	Carotte	10,00	2.00	44,28	42,81	0,62
30	Laurier-cerise	12,22	2.15	30,48	29,31	0,22
31	Ceratophyllum (aquatique)	12,00	2.55	38,38	36,63	0,41
Sept. 1	Laurier-cerise	6,21	1.40	24,07	22,74	0,30
2	Anémone aquatique	10,00	1.45	42,88	41,63	0,43
8	Thuya	10,00	2.00	28,85	28,87	0,05*
11	Vigne	11,75	2.25	17,20	15,54	0,24

* Déficit.

Sur 41 expériences, il en est 15 dans lesquelles le volume de l'oxygène apparu a été un peu plus grand que le volume de l'acide carbonique disparu. Dans les autres, c'est le contraire qui a eu lieu. Dans neuf cas seulement, il y a eu égalité entre les deux volumes de gaz, du moins la différence n'a pas atteint $\frac{4}{10}$ de centimètre cube. Le volume de l'oxygène émis par des feuilles d'une même plante a été tantôt supérieur, tantôt inférieur à celui de l'acide carbonique disparu; c'est ce qui est arrivé pour le pêcher, le pin et le laurier. Les plantes aquatiques, le saule, la carotte, ont donné moins d'oxygène que n'en renfermait l'acide carbonique que l'on n'a plus retrouvé; mais il est possible que des observations plus nombreuses eussent amené des différences en sens contraire. La disparition d'une partie de l'oxygène constitutif de l'acide carbonique peut être attribuée tout naturellement à une assimilation opérée par l'organisme de la plante, tandis que l'émission d'un volume de ce gaz plus grand que le volume de l'acide gazeux éliminé ne saurait être expliqué qu'en admettant que, sous l'influence de la lumière solaire, les parties vertes des végétaux décomposent l'eau en en fixant l'hydrogène. Les cas où le volume d'oxygène a été moindre que le volume du gaz acide disparu ne pourraient pas être invoqués comme une objection, puisque l'oxygène mesuré représenterait la différence entre la totalité de l'oxygène provenant de l'acide carbonique, de l'eau et la quantité du même gaz fixé par les feuilles. L'oxygène en excès a été au maximum $2^{cc},4$ pour $48^{cc},6$ d'acide carbonique, soit 5 pour 100; mais généralement cet excès est resté bien au-dessous de cette quantité.

Si l'on considère l'ensemble des résultats comme ayant été fournis par une observation unique, on trouve qu'il est disparu $1339^{cc},38$ de gaz acide carbonique, et qu'il est apparu $1322^{cc},61$ de gaz oxygène mêlés à $16^{cc}.20$ de gaz azote, que, par conséquent, 100 volumes de gaz acide

carbonique ont fourni 98^{vol},75 de gaz oxygène, et qu'à 100 volumes de gaz oxygène correspond 1^{vol},22 de gaz azote.

Ainsi il semblerait qu'il y a apparition d'azote pendant la décomposition du gaz acide carbonique par les feuilles, non pas à la vérité dans des proportions aussi extraordinairement fortes que celles indiquées par les travaux antérieurs à ces recherches; mais cette apparition, pour être bien moins prononcée qu'on ne le supposait, n'en serait pas moins réelle, et ici, d'après la manière dont les expériences ont été instituées, il n'est pas permis de l'attribuer à de l'azote que l'eau ou les plantes auraient apporté à l'insu de l'observateur. Mais doit-on conclure définitivement? Non sans doute, car de ce qu'un gaz ne disparaît pas par l'action des réactifs absorbants, il n'est pas indubitablement établi que ce gaz est de l'azote, et, avant de se prononcer, il est prudent de le soumettre à d'autres épreuves. C'est ce que j'ai fait.

Dans les expériences faites en 1861, le gaz azote *résidu* obtenu après l'absorption, par le pyrogallate, de l'oxygène que les plantes avaient émis pendant leur exposition au soleil, et le gaz résidu provenant des plantes qui n'avaient pas été exposées, ont été examinés, et, grâce aux procédés si précis de l'analyse eudiométrique dont la science est redevable MM. Bunsen et Regnault, j'ai bientôt acquis la certitude que dans l'un de ces gaz, celui des expériences dans lesquelles les feuilles furent exposées à l'action solaire, il y avait une proportion très-appréciable de gaz combustible qu'on ne retrouvait pas dans l'azote provenant des feuilles qui n'avaient pas été exposées à la lumière. Voici les résultats des analyses.

Examen du gaz azote, résidu de l'absorption, par le pyrogallate, de l'oxygène émis par les feuilles du laurier-rose exposées au soleil, dans les expériences des 14 et 16 août.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
		m	o	
Gaz..........................	318,7	0,3614	16,8	142,76
Après l'addition de l'oxygène...	339,6	0,3822	16,9	160,84
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation..........	333,8	0,3799	15,6	157,84
Gaz disparu.............				3,00
Après l'absorption de l'acide carbonique................	324,1	0,3760	15,55	151,7
Acide carbonique.........				6,14
Azote résidu de l'atmosphère des feuilles non exposées au soleil.				
Gaz..........................	344,1	0,3911	15,4	167,63
Après l'introduction de l'oxygène.......................	363,6	0,4107	15,3	186,07
Après introduction du gaz de la pile et détonation.........	361,0	0,4123	14,3	186,11
Gaz disparu..............				0,00

Examen du gaz azote, résidu de l'absorption, par le pyrogallate, de l'oxygène émis par les feuilles de pêcher exposées au soleil, dans les expériences des 18, 19 et 20 août.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
		m	o	
Gaz	353,3	0,3978	15,7	175,87
Après l'addition de l'oxygène	373,1	0,4175	15,0	194,30
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	369,6	0,4140	15,1	190,79
Gaz disparu				3,51
Après l'absorption de l'acide carbonique	360,0	0,4115	15,5	184,47
Acide carbonique				6,32
Azote résidu de l'atmosphère des feuilles non exposées au soleil.				
Gaz	335,1	0,3936	15,7	164,12
Après l'introduction de l'oxygène	351,5	0,4118	15,0	180,60
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	352,0	0,4126	15,2	181,00
Gaz disparu				0,00

Examen du gaz azote, résidu de l'absorption, par le pyrogallate, de l'oxygène émis par les feuilles de saule exposées au soleil, dans les expériences des 21 et 23 août.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
Gaz	326,0	m 0,3929	o 14,2	160,21
Après l'addition de l'oxygène	339,8	0,4069	14,5	172,76
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	336,0	0,4023	15,0	168,61
Gaz disparu				4,15
Après l'absorption de l'acide carbonique	324,0	0,3975	14,9	160,70
Acide carbonique				7,91

Examen du gaz azote, résidu de l'absorption, par le pyrogallate, de l'oxygène émis par les feuilles de lilas exposées au soleil, dans les expériences des 24 et 25 août.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
Gaz	341,1	m 0,3943	o 14,2	168,24
Après l'addition de l'oxygène	360,8	0,4133	14,5	186,33
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	359,1	0,4111	15,0	184,14
Gaz disparu				2,19
Après l'absorption de l'acide carbonique	352,4	0,4095	14,9	180,06
Acide carbonique				4,08

Examen du gaz azote, résidu de l'absorption, par le pyrogallate, de l'oxygène émis par les aiguilles de pin maritime exposées au soleil, dans les expériences des 27 et 28 août.

	VOLUME.	PRESSION	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
		m	o	
Gaz	320,7	0,3679	14,4	147,48
Après l'addition de l'oxygène	341,0	0,3877	14,4	165,25
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	366,1	0,3831	14,6	160,83
Gaz disparu				4,42
Après l'absorption de l'acide carbonique	322,5	0,3786	14,7	152,67
Acide carbonique				8,16
Azote résidu de l'atmosphère des aiguilles non exposées au soleil.				
Gaz	346,5	0,3866	14,3	167,50
Après l'addition de l'oxygène	359,8	0,3995	14,3	179,73
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	203,9	0,7039	14,5	179,33
Gaz disparu				0,73

Examen du gaz azote, résidu de l'absorption, par le pyrogallate, de l'oxygène émis par les feuilles de deux plantes aquatiques, dans les expériences des 31 août et 2 septembre.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
		m	o	
Gaz	306,5	0,3686	14,4	141,22
Après l'addition de l'oxygène	326,0	0,3887	14,4	158,39
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	322,7	0,3837	14,6	154,66
Gaz disparu				3,73
Après l'absorption de l'acide carbonique	311,7	0,3802	14,3	148,15
Acide carbonique				6,51
Azote résidu de l'atmosphère des feuilles non exposées au soleil.				
Gaz	341,3	0,3954	14,3	168,74
Après l'addition de l'oxygène	355,0	0,4098	14,3	181,91
Après l'introduction du gaz de la pile et détonation	354,5	0,4089	14,2	181,32
Gaz disparu				0,59
Après l'absorption de l'acide carbonique	206,0	0,7050	14,5	181,40
Acide carbonique				0,00

RÉSUMÉ.

	VOLUME disparu.	GAZ acide carbonique
Gaz résidu des feuilles du laurier-rose	3,00	6,12
du pêcher	3,51	6,32
du saule	4,15	7,91
du lilas	2,19	4,08
du pin	4,42	8,16
des plantes aquatiques	3,73	6,51

Le volume de gaz disparu (m), comparé au volume d'acide carbonique (n) formé pendant la combustion, indiquait que le gaz découvert dans l'azote résidu consistait principalement en oxyde de carbone (z), puisque 1 volume de cet oxyde consomme en brûlant $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène pour constituer 1 volume d'acide carbonique. Cependant, comme dans cinq de ces analyses m avait été constamment un peu plus fort que $\frac{n}{2}$, il y avait lieu de présumer que l'oxyde de carbone pouvait y être mêlé à de très-faibles quantités d'un autre gaz dans la constitution duquel il entrait de l'hydrogène.

Le gaz combustible dont l'analyse venait de révéler la présence n'entrait que pour une minime proportion dans les résidus gazeux examinés, par la raison qu'il s'y trouvait mélangé à la totalité de l'azote appartenant soit à l'atmosphère de l'eau, soit à l'atmosphère de la plante; il était à désirer, afin d'en fixer la constitution avec plus de certitude, d'opérer sur des résidus qui en continssent davantage; or il était facile de se procurer de tels résidus, puisque l'on savait que pendant la décomposition de l'acide carbonique par les plantes submergées exposées à la lumière, l'oxygène s'épure au fur et à mesure qu'il se dégage, l'air dissous dans l'eau, comme l'air condensé dans le tissu végétal, étant graduellement expulsé. Il y avait, en outre, une autre raison pour se procurer du gaz dans de telles conditions : il convenait de s'assurer si des feuilles, quand elles ne sont pas séparées de la branche, lorsqu'elles adhèrent encore à la plante, fourniraient un gaz semblable à celui qu'elles élaboraient en agissant isolément.

Dans des vases de verre de 15 litres de capacité, remplis d'eau de source imprégnée d'acide carbonique, munis de tubulures permettant de recueillir les gaz, j'ai fait pénétrer les extrémités de plusieurs branches d'arbres. Les expériences ont porté sur le pin, le saule et le lilas; plusieurs

plants d'anémone aquatique, munis de leurs racines, furent aussi introduits dans l'appareil où ils ont fonctionné comme s'ils fussent restés dans la rivière de la Saüer d'où on les avait tirés. Les plantes exposées au soleil donnaient immédiatement et en abondance du gaz que l'on recueillait successivement dans des flacons. Comme cela arrive constamment, ce gaz a été plus riche en oxygène à mesure que l'on en prolongeait le dégagement, et comme l'analyse eudiométrique l'a bientôt prouvé, le résidu a été plus riche aussi en gaz combustible. Chaque expérience n'a jamais duré plus de deux heures, afin de ne pas avoir à redouter une altération morbide des feuilles.

Le gaz obtenu était traité d'abord par la potasse pour enlever l'acide carbonique, ensuite par le pyrogallate pour absorber l'oxygène. L'azote restant était soumis à l'analyse eudiométrique.

Expérience XLVI, 20 octobre 1861. — Branches de pin submergées. Durée de l'exposition à la lumière, 2 heures. Rétiré successivement quatre flacons de gaz (1). L'oxygène a été absorbé par le pyrogallate.

				Pour 100.	
		Résidu.	Oxygène.	Oxygène.	Résidu.
	div.	div.	div.		
Gaz du 1er flacon........	247	60	187	75,7	24,3
» 2e »	265	35	230	86,7	13,3
» 3e »	247	26	221	88,7	11,3
» 4e »	208	10,4	197,6	95,0	5,0

(1) Les flacons n'avaient pas la même capacité.

Quatrième flacon. — Examen du gaz resté apres l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
		m	o	
Gaz......	319,2	0,4453	12,8	178,76
Après l'addition de l'oxygène...	374,0	0,4987	13,7	233,16
Oxygène ajouté............. .				54,40
Gaz de la pile et détonation....	348,8	0,4734	13,8	206,83
Gaz disparu...............				26,33
Après l'absorption de l'acide carbonique............	294,3	0,4274	12,8	158,10
Acide carbonique..........				48,73
Après l'addition de l'hydrogène.	380,6	0,5131	12,1	246,04
Hydrogène ajouté......				87,94
Après l'explosion.	181,2	0,7159	12,1	163,40
Gaz disparu..................				82,64
Oxygène retrouvé............				27,55
Oxygène consommé...........				26,85
Hydrogène brûlé.............				55,10
Hydrogène restant.......				32,84
Azote.......................				130,56

Si le gaz combustible consiste en oxyde de carbone (z) et en hydrogène protocarboné (v), m étant le volume du gaz disparu, n celui du gaz acide carbonique formé, on a

$$\frac{z}{2} + 2v = m, \quad z + v = n,$$

d'où

$$z = \frac{4n - 2m}{3}, \quad v = \frac{2m - n}{3},$$

et comme vérification

$$\frac{z}{2} + 2v = a,$$

a représentant le volume de l'oxygène consommé.

Appliquant ces formules aux données fournies par l'analyse, on a :

		Pour 100.
Gaz oxyde de carbone....	47,42	26,44
Hydrogène protocarboné..	1,31	0,74
Azote.................	130,56	72,82
	179,29	100,00
Le gaz analysé étant......	178,76	
Différence...	0,53	

Ainsi dans cette expérience le gaz développé par une branche de pin d'une vigoureuse vitalité, agissant sur le gaz acide carbonique avec l'influence de la lumière du soleil, a laissé, après que l'oxygène eut été absorbé, un gaz bien éloigné d'être de l'azote pur, puisqu'il était mêlé à plus du quart de son volume d'un gaz combustible presque entièrement formé de gaz oxyde de carbone.

Les gaz obtenus dans le cours de la même expérience ont donné à l'analyse des résultats analogues. Le gaz résidu, considéré comme azote, renfermait seulement moins de gaz combustibles par la raison qu'il avait été mêlé à moins d'oxygène.

Analyse du gaz résidu, troisième flacon.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
Gaz	318,0	m 0,4378	° 10,7	176,29
Après l'addition de l'oxygène	354,6	0,4738	10,7	212,73
Après l'addition du gaz de la pile et détonation	340,0	0,4514	11,0	197,62
Gaz disparu				15,11
Après l'absorption de l'acide carbonique	185,2	0,7148	10,55	167,75
Acide carbonique				29,87

m étant 15,1 et *n* 29,9, le gaz combustible paraît être uniquement de l'oxyde de carbone. Si l'on admet que la différence entre 29,9 et *n* qui devait être 30,2, provient de la présence d'une petite quantité de gaz des marais, on a :

		Pour 100.
Oxyde de carbone	29,75	16,87
Hydrogène protocarboné	0,12	0,07
Azote, par différence	146,42	83,06
	176,29	100,00

Analyse du résidu du gaz recueilli dans le deuxième flacon.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
		m	o	
Volume du gaz..................	348,0	0,3897	10,7	171,73
Après l'addition de l'oxygène...	377,7	0,4184	10,7	200,00
Après l'addition du gaz de la pile et détonation..........	362,0	0,4046	11,0	185,27
Gaz disparu...............				14,73

Un accident ayant empêché le dosage de l'acide carbonique, on a supposé que le rapport entre ce gaz et le volume du gaz disparu était le même que celui trouvé dans l'analyse du gaz recueilli dans le troisième flacon, soit :

Acide carbonique...................... 29,12

On en déduit :

		Pour 100.
Oxyde de carbone.......	29,01	16,89
Hydrogène protocarboné..	0,11	0,06
Azote, par différence.....	142,61	83,05
	171,73	100,00

Analyse du gaz résidu recueilli dans le premier flacon.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
Gaz.................. ..	345,0	m 0,3901	o 10,5	170,50
Après l'addition de l'oxygène...	367,0	0,4102	10,45	190,79
Après l'addition du gaz de la pile et détonation..........	358,2	0,4030	10,4	183,00
Gaz disparu				7,82
Après l'absorption de l'acide carbonique.................	187,8	0,7099	10,2	169,10
Acide carbonique..........				13,90

On en déduit :

		Pour 100.
Oxyde de carbone.......	13,34	7,82
Hydrogène protocarboné..	0,56	0,33
Azote, par différence.....	156,60	91,85
	170,50	100,00

Expérience XLVII, 15 septembre 1861. — Branches de saule submergées. L'exposition au soleil a duré 1 heure, pendant laquelle on a rempli deux flacons de gaz. L'acide carbonique et l'oxygène ayant été absorbés, on a procédé à l'analyse du résidu.

Premier flacon.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
Gaz	314,4	m 0,4295	° 16,0	167,85
Après l'addition de l'oxygène	338,2	0,4544	14,0	192,35
Après l'addition du gaz de la pile et détonation	332,0	0,4460	15,0	184,65
Gaz disparu				7,70
Après l'absorption de l'acide carbonique	309,0	0,4437	15,0	171,12
Acide carbonique				13,53

d'où :

		Pour 100.
Oxyde de carbone	12,91	7,7
Hydrogène protocarboné	0,62	0,3
Azote (1), par différence	154,32	92,0
	167,85	100,0

(1) Par le pyrogallate employé comme contrôle, on a eu

Azote .... 155.

Deuxième flacon.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et à la pression de 0m,76.
		m	0	
Gaz	356,1	0,4054	12,8	181,45
Après l'addition de l'oxygène	381,2	0,4288	13,7	204,81
Après l'addition du gaz de la pile et détonation.	372,6	0,4118	13,8	192,19
Gaz disparu				12,62
Après l'absorption de l'acide carbonique	187,4	0,7126	12,5	168,05
Acide carbonique				24,13

d'où :

		Pour 100.
Oxyde de carbone	23,79	13,1
Hydrogène protocarboné	0,37	0,2
Azote (1), par différence	157,29	86,7
	181,45	100,0

(1) L'absorption par le pyrogallate essayé comme contrôle a donné

Azote........... 158

Le rapport entre le volume de gaz disparu pendant la combustion et celui de l'acide carbonique formé indiquait assez que le gaz combustible mêlé à l'oxygène élaboré par les feuilles était, en grande partie, du gaz oxyde de carbone. Néanmoins, et malgré l'accord existant entre les résultats de l'analyse eudiométrique et les résultats déduits des formules, on a cru devoir constater la présence de cet oxyde au moyen d'un réactif capable de l'absorber, la dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique.

J'ai opéré sur le résidu gazeux venant des branches de saule, dans lequel l'eudiomètre avait indiqué, pour 100, 7,7 d'oxyde de carbone.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0°, pression 0m,76.
Gaz............	221,0	m 0,6624	o 13,0	181,1
Après l'absorption.	207,0	0,6386	12,0	166,6
Oxyde de carbone.				14,5 p. 100 de gaz; oxyde 8,0.

Anémone aquatique. — Résidu obtenu après l'absorption de l'oxygène dégagé par les plants d'anémone aquatique, exposés au soleil dans de l'eau imprégnée d'acide carbonique.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE	VOLUME à 0°, pression 0m,76.
Gaz......................	207,1	m 0,6337	o 15,3	163,53
Après l'absorption par le protochlorure..............	173,5	0,7147	14,4	155,00
Oxyde de carbone..........				8,53 pour 100; 5,38.

Après avoir reconnu la nature du gaz combustible rencontré parmi les produits de la décomposition du gaz acide

carbonique par les plantes, dans les conditions où j'ai opéré, il convient de revenir sur les expériences qui ont eu pour objet d'établir le rapport existant entre le volume du gaz acide détruit et celui du gaz oxygène élaboré. Dans toutes ces expériences, à une seule exception près, on a constaté une légère acquisition d'azote. Or je vais montrer que ce volume de l'azote en excès est sensiblement égal au volume du gaz oxyde de carbone décelé par l'analyse eudiométrique, de sorte que, si on le supprime, le volume de ce gaz, après l'exposition des feuilles au soleil, est rigoureusement le même que celui préexistant dans l'atmosphère des feuilles avant leur exposition.

Laurier-rose. — Expériences des 14 et 16 août. — Le gaz azote résidu contenait :

		Pour 100.
Oxyde de carbone........	6,15	4,30
Hydrogène protocarboné..	0,00	0,00
Azote..................	136,61	95,70
	142,76	100,00

Le gaz azote obtenu

	cc
Après l'exposition au soleil a été..	20,49
Avant l'exposition.............	19,66
Gaz en excès...............	0,83

Dans les 20cc,49 de gaz obtenu, l'analyse a indiqué

Gaz oxyde de carbone.........	0,88

Pêcher. Expériences des 18 et 20 août. — Le gaz azote résidu contenait

		Pour 100.
Oxyde de carbone.........	6,09	3,5
Hydrogène protocarboné....	0,31	0,2
Azote..................	119,47	96,3
	175,87	100,0

Le gaz azote obtenu

	cc
Après l'exposition au soleil a été..	19,46
Avant l'exposition............	18,63
Gaz en excès................	0,83

Dans les 19cc,46 de gaz, l'analyse a indiqué

Gaz combustible..............	0,73

Saule. Expériences des 21 et 23 août. — Le gaz azote résidu contenait

		Pour 100.
Oxyde de carbone........	7,78	4,85
Hydrogène protocarboné...	0,52	0,32
Azote.................	151,91	94,83
	160,21	100,00

Le gaz azote obtenu

	cc
Après l'exposition au soleil a été.	18,33
Avant l'exposition............	17,26
Gaz en excès................	1,07

Dans le 18cc,33 de gaz, l'analyse a indiqué

Gaz combustible...........	0,95

Lilas. Expériences des 24 et 25 août. — Le gaz azote résidu contenait

		Pour 100.
Oxyde de carbone.........	3,98	2,37
Hydrogène protocarboné....	0,13	0,08
Azote..................	164,13	97,55
	168,24	100,00

Le gaz azote obtenu

	cc
Après l'exposition au soleil a été.	19,00
Avant l'exposition.............	18,69
Gaz en excès.................	0,31

Dans les 19^{cc},0 de gaz, l'analyse a indiqué

Combustibles en gaz............	0,46

Pin. Expériences des 27 et 28 août. — Le gaz azote résidu contenait

		Pour 100
Oxyde de carbone....... ..	7,93	5,38
Hydrogène protocarboné....	0,91	0,60
Azote..................	138,64	94,02
	147,48	100,00

Le gaz azote obtenu

	cc
Après l'exposition au soleil a été.	20,40
Avant l'exposition	19,45
Gaz en excès.................	0,95

Dans les 20^{cc},40 de gaz l'analyse a indiqué

Gaz combustible...............	1,22

Plantes aquatiques. Expériences des 31 août et 2 septembre. — Le gaz azote résidu contenait

		Pour 100
Oxyde de carbone.........	6,19	4,38
Hydrogène protocarboné....	0,42	0,29
Azote....................	134,61	95,33
	141,22	100,00

Le gaz azote obtenu

	cc
Après l'exposition au soleil a été.	18,95
Avant.....................	18,11
Gaz en excès.............. ...	0,84

Dans les $19^{cc},95$ de gaz, l'analyse a indiqué

Gaz combustible...............	0,88

RÉSUMÉ.

	GAZ trouvé en excès sur l'azote.	GAZ combustible trouvé dans l'azote.	DIFFÉRENCES
	cc	cc	cc
Laurier-rose....................	0,83	0,88	+ 0,05
Pêcher........	0,83	0,73	— 0,10
Saule........................	1,07	0,95	— 0,12
Lilas...........	0,31	0,46	+ 0,15
Pin.	0,95	1,21	+ 0,26
Plantes aquatiques.......... ...	0,84	0,88	+ 0,04

Si l'on considérait les six résultats précédents comme fournis par une seule expérience, on aurait :

	AZOTE RÉSIDU		GAZ combustible obtenu.
	après l'expérience.	avant l'expérience.	
	cc	cc	cc
Laurier-rose........................	20,49	19,66	0,88
Pêcher........................	19.46	18,63	0,73
Saule........................	18,33	17,26	0,95
Lilas........................	19,00	18,69	0,46
Pin........................	20,40	19,45	1,22
Plantes aquatiques........................	18,95	18,11	0,88
Somme du gaz, après l'expérience..	116,63	111,80	5,12
avant l'expérience..	111,80		
Différence...	4,83		

Il y a, on le voit, presque égalité entre le gaz azote trouvé en excès et le gaz combustible constaté par l'analyse, puisque la différence ne va pas au delà de $\frac{3}{10}$ de centimètre cube. Dans le milieu où les plantes ont fonctionné, le volume de l'azote n'a donc pas changé, il n'y a eu ni assimilation, ni émission de cet élément; quant à l'oxyde de carbone, à l'hydrogène protocarboné rencontrés dans l'oxygène dont le soleil détermine l'apparition quand il éclaire une plante submergée, à quoi faut-il les attribuer? Serait-ce à un état morbide des feuilles, conséquence de leur submersion? Je le reconnaîtrais d'autant plus difficilement que les feuilles ne sont jamais restées dans l'eau assez longtemps pour qu'elles pussent s'y altérer, et que les végétaux aquatiques placés dans leur élément ont aussi fourni de l'oxygène dans lequel l'analyse décelait les mêmes gaz. Enfin l'oxyde de carbone, pour si minime qu'en soit la proportion, doit-il être considéré comme une sécrétion normale? Qu'y aurait-il d'extraordinaire à ce que l'orga-

nisme sécrétât des gaz combustibles quand il sécrète des carbures d'hydrogène liquides et volatils, des huiles essentielles. Toutefois, je m'empresse de le reconnaître, on ne sera dûment autorisé à envisager ces gaz combustibles comme produits normaux de la végétation, qu'autant qu'on les obtiendra non plus des feuilles submergées, non plus des feuilles aquatiques plongées dans une eau qui ne se renouvelle pas, mais de plantes fonctionnant dans les circonstances habituelles de leur existence. Mais de l'ensemble des faits exposés dans la première partie de ce Mémoire, on peut, je crois, conclure avec une entière certitude que, pendant la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux, il n'y a ni absorption ni émission d'azote, et que si les volumes de ce gaz obtenus d'une même plante, avant et après l'exposition au soleil, quoique très-peu différents n'ont cependant jamais été absolument égaux, cela a tenu uniquement à cette circonstance, que, dans chacune de mes expériences, l'atmosphère retirée des feuilles qui avaient fonctionné à la lumière, avait acquis une très-faible quantité de gaz oxyde de carbone dont il reste à préciser l'origine. C'est ce que je ferai dans la seconde partie de ce travail.

RECHERCHES

sur les modifications que subit la vitesse de la lumière dans le verre et plusieurs autres corps solides sous l'influence de la chaleur;

PAR M. H. FIZEAU.

Ce Mémoire a été lu à l'Académie des Sciences, le 23 juin 1862.

On sait que, lorsque la lumière pénètre dans un corps transparent, elle est en général déviée de sa direction pri-

mitive, et que le phénomène de la réfraction prend naissance. Ce phénomène, considéré dans les corps d'une structure simple et homogène, se produit suivant des règles d'une admirable simplicité, qui ne dépendent pour chaque corps que d'une quantité numérique particulière, je veux parler de l'indice de réfraction.

La théorie a montré que l'indice de réfraction dépend directement de la vitesse avec laquelle la lumière se propage dans le corps réfringent, de sorte que lorsqu'on a mesuré la déviation de la lumière au moyen d'un prisme de verre, on peut en conclure avec sûreté quelle est la modification que la lumière éprouve dans sa vitesse en traversant l'espace occupé par la matière du verre.

Le changement de la vitesse qui, pour tous les corps connus, consiste en un ralentissement plus ou moins considérable, conduit à des considérations importantes, relatives à la coexistence de la matière pondérable et de l'éther lumineux qui en est bien distinct, à l'intérieur des corps, ainsi qu'à l'état particulier de densité et d'élasticité que l'on doit y attribuer à ce milieu éthéré.

On voit que l'étude des phénomènes de réfraction se rattache d'une manière très-étroite aux problèmes qui concernent la nature et les propriétés de l'éther, la constitution intime des corps et le mécanisme des mouvements lumineux.

Telles sont les considérations qui m'ont paru justifier de nouvelles recherches sur la réfraction considérée principalement dans ses rapports avec la température des corps, recherches qui font le sujet principal du Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Depuis les travaux de Fresnel et Arago, nous savons que l'observation des phénomènes d'interférence, franges ou anneaux colorés de formes diverses, fournit des données d'une délicatesse extrême sur les moindres variations qu'un rayon de lumière peut éprouver dans sa vitesse ou dans la

longueur du chemin parcouru. Cependant l'exactitude des résultats numériques obtenus par ce genre d'observation est généralement assez limitée, lorsque l'on emploie la lumière blanche ou même la lumière qui traverse un verre rouge, à cause du mélange de rayons de longueurs d'onde diverses, d'où il résulte que la grandeur des franges mesurées n'est qu'une valeur moyenne assez incertaine entre celles qui correspondent aux diverses longueurs d'onde des différents rayons mêlés ensemble; le mélange des rayons présente un autre inconvénient souvent très-grave, c'est de limiter beaucoup le nombre des franges que l'on peut observer, à cause de la superposition des divers systèmes de franges dont les grandeurs sont inégales et qui, en empiétant les unes sur les autres, deviennent bientôt confuses et indistinctes.

Dans un travail fait en commun avec M. Foucault (*Annales de Chimie et de Physique*, années 1849 et 1850), travail relatif aux phénomènes d'interférence dans le cas de grandes différences de marche, nous avons montré qu'en soumettant à l'analyse prismatique les rayons interférents, on pouvait écarter des observations la cause de trouble que l'on vient de signaler, et nous sommes ainsi parvenus à constater l'existence des phénomènes d'interférence entre deux rayons dont la différence de marche était de 4000 et même de 7400 ondulations. De ces observations nous avons conclu que les rayons de lumière sont constitués par des ondes successives qui se suivent avec une régularité bien plus grande qu'on ne pouvait le supposer d'après les phénomènes connus jusqu'alors.

Ayant eu l'occasion depuis cette époque d'observer certains phénomènes d'interférence avec la lumière jaune de la lampe de sir D. Brewster, lampe qui est d'un fréquent usage dans les recherches d'optique, et dans laquelle la flamme résulte de la combustion d'alcool additionné d'eau et de sel marin, j'avais cru apercevoir des franges sensibles

dans des circonstances où la différence de marche devait être environ de 10 000 ondulations; et cependant on admet généralement que le nombre des franges ou anneaux que l'on peut observer directement avec cette lumière, ne dépasse pas trois ou quatre cents dans les circonstances les plus favorables, et qu'au delà de cette limite, les phénomènes se troublent et finissent par s'effacer.

Or on sait que la lumière de la lampe de Brewster, appelée aussi monochromatique, étant analysée par le prisme, correspond exactement à la double raie D de Fraunhofer, avec cette différence que les deux raies noires très-voisines qui constituent la raie D sont remplacées par deux raies jaunes très-nettes, d'intensités à peu près égales entre elles.

L'écartement angulaire de ces deux raies brillantes, observé avec un prisme de flint de 60°, m'a paru devoir être évalué à 17″.

Il y a donc deux rayons distincts, dont chacun doit avoir une longueur d'onde particulière, et dont l'ensemble doit donner lieu à deux systèmes de franges peu différents, quoique distincts. Mais les trois ou quatre cents franges observées avec cette lumière ne donnant aucun signe de trouble, si ce n'est en approchant de la limite signalée plus haut, on pouvait, pour expliquer ce phénomène, supposer que les deux systèmes en question étaient assez semblables pour ne se séparer d'une manière sensible qu'au delà de trois ou quatre cents franges, et qu'enfin, plus loin encore, les franges brillantes de l'un des systèmes venant à se superposer aux franges obscures de l'autre, et *vice versâ*, toute apparence de franges devait disparaître dans une teinte jaune uniforme.

Cependant si cette explication était juste, les franges devraient reparaître lorsque, par suite de l'augmentation de la différence de marche, les deux systèmes, au lieu d'alterner l'un avec l'autre, frange brillante sur frange obscure, se trouveraient au contraire en concordance, c'est-à-dire

frange brillante sur frange brillante; et de plus, d'autres alternatives semblables pourraient se manifester, lorsque l'on augmenterait graduellement la différence de marche des rayons interférents. On comprendrait dès lors pourquoi des franges sensibles auraient pu, dans certaines circonstances favorables, être aperçues avec des différences de marche bien supérieures à celles pour lesquelles le phénomène s'efface dans les circonstances ordinaires. Mais, en tous cas, il faudrait supposer que la lumière des deux rayons D serait d'une pureté très-grande et qu'il ne s'y mêlerait pas d'autres rayons de longueurs d'onde un peu différentes, mais trop voisines pour que ces rayons soient sensiblement séparés les uns des autres par la réfraction dans le prisme; et il faudrait, en outre, attribuer à la lumière la propriété de donner des interférences distinctes avec des différences de marche qui pourraient atteindre 10 000 ondulations.

On a, en conséquence, fait sur ce sujet l'expérience suivante, qui a offert plusieurs résultats intéressants et qui a fourni des ressources inespérées pour étudier l'action de la chaleur sur la réfraction de plusieurs corps.

Une lentille convexe d'un très-long foyer a été posée sur un plan de verre, de manière à donner par réflexion, avec la lumière blanche, de très-larges anneaux colorés, comme dans l'expérience bien connue de Newton; mais ici la lentille a été fixée, par une monture métallique, à un écrou mis en mouvement par une vis micrométrique située latéralement et dont l'axe est perpendiculaire au plan de la lentille mobile et aussi au plan de verre qui doit rester immobile. On voit tout de suite qu'en faisant tourner la tête de la vis, on peut approcher ou éloigner la lentille du plan de verre, de manière à faire varier par degrés insensibles la distance qui les sépare, c'est-à-dire l'épaisseur de la lame mince d'air qui existe entre les deux surfaces voisines.

L'œil de l'observateur étant supposé placé au-dessus des verres, regardant dans une direction perpendiculaire au

plan désigné, et le système étant éclairé par la lumière d'une lampe de Brewster réfléchie sur l'hypoténuse d'un petit prisme placé tout près de l'œil, on aperçoit entre les deux verres de larges anneaux de la plus grande beauté, anneaux résultant, comme on le sait, des interférences qui se produisent entre les rayons renvoyés vers l'œil de l'observateur par les deux surfaces voisines. Il est facile d'imaginer que, pour rendre ces apparences visibles à la fois sur toute la surface de la lentille, il convient d'ajouter, près de celle-ci, un verre convexe d'un foyer égal à la distance où l'œil est placé; on voit alors le phénomène dans tout son développement, et la surface entière de la lentille est couverte jusqu'aux bords d'anneaux de la plus grande netteté.

Voici maintenant ce que l'on observe en faisant mouvoir la vis de manière à éloigner graduellement la lentille du plan de verre : conformément aux faits connus, les anneaux se contractent, en se rapprochant du centre où ils disparaissent l'un après l'autre, à mesure que de nouveaux anneaux apparaissent sur le pourtour de la lentille et viennent les remplacer; c'est une sorte de courant d'anneaux, tantôt lent, tantôt précipité, selon la vitesse du mouvement que l'on imprime à la vis. Si celle-ci est mue très-lentement, et si l'on a placé deux fils croisés, ou un point noir servant de repère, en un certain endroit du champ de la vision, on peut observer avec exactitude le passage des anneaux, et compter sûrement le nombre de ceux qui passent par un même point, pour un mouvement déterminé de la vis; de cette manière on a constaté les faits suivants :

1° On peut voir plusieurs centaines d'anneaux, correspondant à des différences de marche de même nombre d'ondulations, passer en se succédant les uns aux autres, sans que leur netteté soit altérée; si ce n'est vers la quatrième centaine, où ils deviennent de plus en plus confus, vers 500 ils disparaissent presque entièrement, vers 600 ils redeviennent distincts, leur netteté s'accroît de 700 à 800, et enfin

lorsqu'il en a passé 1000 environ, ils ont recouvré toute leur netteté première.

2° Si l'on va plus loin encore, en continuant à tourner la vis dans le même sens, c'est-à-dire si l'on augmente encore la différence de marche, les mêmes phénomènes se reproduisent périodiquement dans le même ordre. Ainsi vers 1500 les anneaux disparaissent; vers 2000 ils sont de nouveau distincts, et ainsi de suite selon des périodes semblables, jusqu'à 10 000 environ. C'est là la limite que l'on rencontre lorsqu'on emploie la lumière ordinaire de l'alcool salé; vers ce terme, en effet, qui correspond à la dixième période de la réapparition des anneaux, le phénomène se trouble complétement et au delà on ne peut plus l'apercevoir que pour certains états accidentels de la flamme.

3° Enfin, lorsque l'on fait varier les conditions dans lesquelles la lumière se produit, en substituant, par exemple, à l'alcool mélangé d'eau et saturé de sel, soit de l'alcool pur, soit de l'esprit-de-bois, soit divers mélanges combustibles avec des quantités variables de sel marin, soit enfin en plaçant dans la flamme un ou plusieurs globules de sel marin suspendus à des fils de platine, suivant le procédé de MM. Kirchhoff et Bunsen, alors et dans ces diverses circonstances les phénomènes observés s'accordent pour indiquer que la lumière est plus ou moins simple, suivant les modifications qu'a subies la source de lumière.

Ainsi lorsqu'on emploie le sel marin en globules dans la flamme de l'alcool absolu, les interférences sont à peine distinctes à la deuxième période, et à la troisième elles sont à peu près invisibles. Lorsqu'on observe avec la lampe monochromatique ordinaire, on suit généralement les phénomènes jusqu'à la dixième ou la douzième période; mais si la lumière est empruntée à des flammes dans lesquelles la vapeur de sel marin est en quantité de plus en plus petite, on peut franchir cette limite et observer des périodes d'un ordre bien plus élevé. Ainsi avec l'alcool à 36° du com-

merce, sans autre sel marin que celui qu'il renferme accidentellement, on a pu voir les mêmes périodes alternatives de trouble et de netteté dans les anneaux se reproduire au moins quarante fois de suite sans que les interférences aient cessé d'être distinctes. Mais la lampe qui a donné les meilleurs effets sous ce rapport, est celle dans laquelle on a brûlé un mélange de 4 parties d'esprit-de-bois rectifié du commerce et 1 partie d'alcool absolu, sans addition de sel; la flamme ne doit pas présenter de cône blanc intérieur, mais elle doit être obscure à sa partie inférieure et jaune seulement vers sa partie supérieure; la lumière émise en est assez faible, mais d'une pureté plus grande qu'aucune de celles qui ont été observées jusqu'ici; avec cette lumière, en effet, on a pu faire succéder les unes aux autres jusqu'à 52 séries d'anneaux distincts avant que les interférences aient cessé de se produire. Plusieurs mesures ont permis de déterminer la valeur de l'écartement des deux verres qui donne lieu à une seule période; on a trouvé $0^{mm},28945$, dont le double correspond à 983 fois la longueur d'onde de la lumière D déduite des mesures de Fraunhofer, d'où il résulte que la 52ᵉ période dont on vient de parler suppose le passage de plus de 50000 anneaux, et par conséquent des interférences sensibles avec une différence de marche de ce même nombre d'ondulations; l'écartement des deux verres est alors de 15 millimètres environ.

Je ne dois que mentionner ici des expériences analogues faites en employant une source de lumière, très-remarquable aussi, mais d'une nature différente: c'est celle que fournit une flamme d'alcool lorsqu'elle est colorée en rouge par la présence d'un sel de lithine en vapeur. Dans cette circonstance, d'après MM. Kirchhoff et Bunsen, il se produit une lumière rouge très-simple qui, par l'analyse prismatique, donne une raie isolée, fort belle, $(\alpha)_l$, située entre les raies B et C de Fraunhofer. Mais avec cette lumière il m'a paru nécessaire d'observer au moyen d'un verre rouge afin d'éli-

miner des rayons jaunes, dus sans doute à la présence accidentelle d'un peu de soude, lesquels m'ont paru accompagner constamment le rayon rouge de la lithine.

Lorsqu'on emploie cette source de lumière, on n'observe plus aucune apparence de ces périodes de trouble et de netteté présentées par la lumière jaune; circonstance qui s'accorde bien avec l'analyse prismatique pour démontrer que la raie (α) de la lithine est unique.

Alors les anneaux se succèdent les uns aux autres en conservant une netteté et une identité parfaites jusqu'au nombre de 8000 ou 10 000. Au delà ils commencent à être moins distincts, et enfin on a cessé de les apercevoir d'une manière certaine vers 14 000 environ. Il convient de faire remarquer que cette lumière rouge étant bien moins visible que la lumière jaune, il n'a pas été possible de se placer dans les conditions que l'expérience faite avec le sel marin avait indiquées comme les plus favorables à la production des rayons les plus purs, en atténuant d'une manière extrême la quantité de substance active en vapeur dans la flamme; si cela était possible sans trop affaiblir l'intensité de la lumière, peut-être la limite serait-elle bien plus reculée. Quoi qu'il en soit, la lumière jaune produite dans les circonstances indiquées a paru présenter sous ce rapport des ressources bien plus grandes, malgré la présence des deux rayons voisins qui, dans certaines occasions, trouble les phénomènes. Je me bornerai donc à mentionner ici une détermination de la longueur d'onde du rayon rouge de la lithine, rapportée à celle de la lumière jaune D. Cette détermination a été obtenue d'une manière simple, et que je crois cependant très-précise, au moyen de deux glaces à peine inclinées l'une sur l'autre et éclairées normalement par la lumière d'une lampe, renfermant à la fois de la soude et de la lithine; dans ce cas, il se produit des franges parallèles diversement nuancées de jaune et de rouge, lesquelles résultent de la production simultanée

d'un système de franges jaunes et d'un système de franges rouges superposés l'un à l'autre. Les dimensions des franges étant, dans chaque système, en rapport avec la longueur d'onde de la lumière qui le produit, il suffit de rechercher deux coïncidences exactes entre les franges des deux couleurs et de compter le nombre des franges comprises entre elles, pour connaître le rapport des longueurs d'onde des deux sortes de rayons.

L'observation donne nettement le rapport 74 : 65; d'où l'on conclut, pour la longueur d'onde du rayon rouge de la lithine........................ $\lambda_\alpha = 0^{mm},0006703$,

en admettant pour la lumière jaune $\lambda_D = 0^{mm},0005888$.

L'ensemble des faits que l'on vient de décrire conduit naturellement à concevoir une méthode qui paraît très-propre à étudier l'influence, encore si peu connue, que la température peut exercer sur la réfraction des corps solides transparents; je vais chercher d'abord à exposer les principes de cette méthode, et je rapporterai ensuite les observations que l'on a pu faire jusqu'ici, ainsi que les données numériques qui s'en déduisent.

L'expérience précédente des anneaux de Newton, avec de grandes différences de marche, ayant montré que, par un choix convenable de la source de lumière, on peut observer des phénomènes d'interférence, franges ou anneaux, lorsque l'un des rayons est en retard par rapport à l'autre de plus de 50 000 ondulations, il est clair que l'on peut, à la couche d'air dans laquelle un des rayons est retardé, substituer une lame de verre ou de toute autre matière transparente. Alors, à la vérité, on ne pourra pas faire varier à volonté l'épaisseur de cette lame; mais si elle a été une fois taillée d'une manière convenable, à faces parallèles et sensiblement planes, elle devra toujours être susceptible de donner des franges, par l'interférence de rayons réfléchis normalement à ses deux surfaces, absolument comme la lame d'air dans

l'expérience citée; mais à la double condition cependant, et que l'épaisseur ne soit pas assez grande pour que le retard du rayon réfléchi à la seconde surface sur le rayon réfléchi à la première dépasse beaucoup la limite déjà trouvée; et, de plus, que ce retard n'ait pas une valeur trop voisine de celles qui ont été reconnues comme donnant lieu dans la lumière jaune à des périodes de franges confuses. La première de ces conditions est facile à remplir lorsqu'on connaît l'indice de réfraction de la substance; la seconde exigerait une précision extrême dans le travail des surfaces, mais heureusement on la trouve assez bien réalisée, d'une manière accidentelle, dans un grand nombre de lames travaillées sans mesures précises. Lors donc que l'on aura une lame de verre, d'une épaisseur E, voisine de 1 centimètre, par exemple, d'un indice n, et qui, par réflexion normale, donnera avec la lumière dont la longueur d'onde est λ, de larges franges ou anneaux bien distincts, on sait que la différence de marche F entre les rayons interférents, est donnée par la relation

$$= \frac{2En}{\lambda}.$$

Si l'on suppose $F = 50\,000$, ce sera le nombre des ondulations dont le rayon réfléchi à la seconde surface du verre sera retardé par rapport au rayon réfléchi à la première surface.

Si l'épaisseur E était rigoureusement uniforme, l'interférence serait aussi, pour des rayons parallèles, uniforme sur toute la surface, il n'y aurait pas de frange et seulement une augmentation ou une diminution d'éclat de la lumière réfléchie. Mais il en est rarement ainsi dans les verres taillés à faces parallèles, même les plus parfaits; des courbures ou des inclinaisons infiniment petites, et insensibles pour tout autre phénomène, produisent ici des effets marqués : il en résulte des lignes d'égale épaisseur, de formes

variées, mais souvent régulièrement rectilignes ou annulaires, et pour chacune de ces lignes l'épaisseur E a une valeur un peu différente. La différence de marche F varie d'une manière correspondante. Ainsi, si la partie centrale donne 50 000 ondulations, une bande voisine donnera une $\frac{1}{2}$ ondulation de plus, une autre 1 ondulation, la suivante 1 $\frac{1}{2}$, d'où résulteront des bandes alternativement brillantes et obscures, conformément aux propriétés connues de la lumière.

La forme et la dimension de ces franges dependent donc de la forme imprimée aux surfaces par le travail de l'opticien (*), et probablement aussi de très-petites différences de densité entre les différentes parties de la matière ; mais une fois la lame polie et terminée, rien ne doit plus changer leur aspect, qui est en effet absolument invariable, tant qu'il n'intervient aucun changement dans la matière du verre.

Mais si l'on vient à soumettre la lame à une élévation de température même très-modérée, aussitôt tout se met en mouvement à la surface du verre; la forme générale des franges ne varie pas, mais en chaque point on voit se succéder graduellement des franges alternativement brillantes et obscures qui semblent marcher dans un certain sens pendant l'échauffement et dans le sens contraire pendant le refroidissement. Pour se rendre un compte exact de ces mouvements, il suffit d'imprimer sur la surface du verre un point noir servant de repère, et il devient facile alors, sans autre instrument de mesure, de compter avec une grande sûreté le nombre des franges et les fractions de frange déplacées par une élévation donnée de la tempéra-

---

(*) Le travail des verres et des cristaux nécessaires à ces recherches présentait d'assez grandes difficultés, il a été confié à M. Bertaud, opticien, dont l'habileté bien connue m'a été, dans ces circonstances, d'un grand secours.

ture. Il est aisé de constater que le nombre des franges déplacées est sensiblement proportionnel aux élévations de la température déterminées par un thermomètre, et qu'après le refroidissement chaque frange revient exactement au même point qu'elle occupait auparavant.

Quant à la manière dont la chaleur peut intervenir pour donner lieu à ce déplacement des franges, on doit concevoir deux modes d'action bien distincts : le premier se rapporte à la dilatation de la substance du verre, en vertu de laquelle les deux surfaces s'éloignent l'une de l'autre en augmentant l'épaisseur de la lame et par conséquent la différence de marche des deux rayons. Le second consiste en une modification particulière que la vitesse de la lumière, et par suite l'indice de réfraction, paraissent éprouver dans le verre sous l'influence d'un changement dans la température; et comme la différence de marche est proportionnelle à l'indice, celui-ci venant à être modifié, la différence de marche en doit suivre les variations. Mais on connaît, d'une part, d'après les observations, le déplacement des franges dû à un changement de température déterminé; d'autre part on peut supposer connu le coefficient de dilatation de la substance; on peut donc calculer l'effet dû à la dilatation seule, dans l'hypothèse où l'indice ne changerait pas, et comparer le résultat calculé à l'effet observé. S'il résulte de cette comparaison que le nombre de franges calculé est égal à celui que donne l'expérience, l'indice ne serait pas altéré par la chaleur. Si le nombre calculé est inférieur au nombre observé, l'excès de l'observation devrait être attribué à un accroissement de l'indice. Si au contraire le nombre calculé était le plus fort, l'infériorité de l'observation sur le calcul obligerait à admettre une diminution de l'indice sous l'influence de la chaleur.

Voici les formules qui servent à calculer ces phénomènes.

Soient :

λ, la longueur d'onde de la lumière D en millimètres, dans l'air;

F, le nombre d'ondulations λ qui mesure la différence de marche entre les deux rayons réfléchis extérieurement et intérieurement aux deux surfaces de la lame à la température ordinaire supposée de 18°;

E, l'épaisseur de la lame en millimètres ;

t, le nombre de degrés marquant l'accroissement de température ;

n, l'indice de réfraction de la substance pour la lumière D à la température ordinaire ;

n', le même indice modifié par la chaleur, pour un accroissement de température $= t$;

α, le coefficient de dilatation de la substance pour 1°;

f, le nombre de franges déplacées pour l'accroissement de température t d'après l'observation : c'est le même que le nombre d'ondulations dont la différence de marche a varié;

f', le nombre de franges déplacées, d'après le calcul, sous l'influence de la dilatation seule;

v, v', v'', les vitesses de la lumière dans l'air, dans le corps froid et dans le corps chaud;

β, le coefficient du changement de vitesse de la lumière dans le corps chauffé de 1°.

On trouve entre ces quantités les relations suivantes :

$$F\lambda = 2nE, \tag{1}$$

$$(F+f)\lambda = 2n'E(1+\alpha t), \tag{2}$$

d'où l'on déduit

$$f = \frac{2n'E(1+\alpha t) - 2nE}{\lambda}, \tag{3}$$

$$n' = \frac{2nE + \lambda f}{2E(1+\alpha t)}. \tag{4}$$

Pour avoir l'effet de la dilatation dans l'hypothèse où le changement de l'indice est supposé nul, on fait dans l'équa-

tion (3) $n' = n$, et l'on a

$$f' = \frac{2nE\alpha t}{\lambda}. \tag{5}$$

Le changement de l'indice peut être déduit des relations (5) et (3) en retranchant la première de la seconde; on a pour un accroissement de température t

$$(n' - n)_t = \frac{\lambda(f - f')}{2E(1 + \alpha t)}. \tag{6}$$

Enfin si l'on pose $v'' = v'(1 + 6t)$, on aura pour déterminer le coefficient 6 la relation

$$6t = \left(\frac{n - n'}{n'}\right)_t, \tag{7}$$

puisqu'on a d'ailleurs $n = \frac{v}{v'}$, $n' = \frac{v}{v''}$.

Il y a plusieurs remarques importantes à faire au sujet des quantités qui entrent dans ces formules.

La longueur d'onde λ de la lumière jaune D a été prise égale à $0^{mm},0005888$: c'est la valeur déduite par M. Babinet des mesures prises par Fraunhofer sur les spectres de réseaux. Cette valeur est considérée comme très-exacte; mais, quelle que soit la précision bien connue des mesures de Fraunhofer, les phénomènes de réseaux sont assez complexes pour qu'il paraisse désirable de vérifier cette valeur par un procédé différent et plus direct. Il est facile de voir que l'expérience décrite précédemment, sur le mouvement des anneaux de Newton produits entre deux surfaces de verre lorsque l'espace compris entre elles vient à varier par degrés, fournit pour une semblable détermination un moyen de mesure direct et évidemment susceptible d'une grande précision, puisque l'observation peut comprendre au moins 50000 fois la longueur qu'il s'agit de déterminer. J'ai fait exécuter dans ce but un petit appareil dans lequel

une vis micrométrique à mouvement différentiel permet de produire les très-petits mouvements nécessaires à ces expériences et de les mesurer avec une précision extrême; mais l'instrument n'ayant pu être terminé à temps, j'ai dû remettre ces recherches à une autre époque, et employer dans les calculs la longueur d'onde généralement admise. Il n'a pas paru nécessaire de tenir compte de la circonstance signalée plus haut, qui consiste en ce que la lumière jaune employée est constituée en réalité par deux rayons, l'un plus près du jaune et un peu plus intense D_j, et l'autre plus rapproché de l'orangé du spectre D_o. Il résulte, en effet, des mesures rapportées que les longueurs d'onde de ces deux rayons ne peuvent différer entre elles que de $\frac{1}{983}$. Et d'après les observations de Fraunhofer la valeur unique de λ_D doit être précisément la valeur moyenne entre ces deux longueurs si voisines. Il serait cependant possible d'y avoir égard, s'il devenait utile d'apporter dans ces déterminations une approximation beaucoup plus grande; mais il faudrait alors distinguer aussi les deux indices de réfraction, et l'on peut prévoir la faible différence que l'on trouverait généralement entre eux, en remarquant qu'avec un prisme de flint de 60° au minimum de déviation, l'angle entre les deux rayons n'a été trouvé que de 17″.

La quantité F représente la différence de marche dans laquelle n'a pas dû être comprise la perte de $\frac{\lambda}{2}$ qui a lieu à la première surface; si, du reste, on voulait l'introduire dans cette expression, elle disparaîtrait bientôt par soustraction, et les formules finales n'en seraient pas modifiées.

L'indice *n* a été généralement déterminé sur la lame elle-même, à l'aide d'une facette taillée dans ce but. On a fait usage pour ces déterminations de la même lumière D et du goniomètre de M. Babinet.

L'épaisseur E de la substance a été obtenue avec un

sphéromètre à levier de Brunner, donnant les dix-millièmes de millimètre; cet instrument a été mis à ma disposition par M. Regnault : il appartient au cabinet du Collége de France.

Le coefficient de dilatation α est un élément d'une importance très-grande dans ces recherches, et c'est en même temps aussi celui qu'il est peut-être le plus difficile de connaître avec exactitude. En effet, on sait que les déterminations de ce coefficient faites par divers observateurs sur un même corps présentent le plus souvent des discordances notables, et il paraît certain que de petites différences dans la composition ou dans l'état physique de la substance examinée ont une influence sensible sur la quantité dont elle se dilate par la chaleur. Il eût donc été désirable de pouvoir déterminer directement la valeur de ce coefficient sur chaque lame des diverses substances soumises aux expériences; mais les dimensions en étaient en général trop petites pour permettre des déterminations un peu précises par les méthodes ordinaires.

Cependant on a pu le plus souvent, et l'on n'a pas négligé de le faire lorsque cela a été possible, comparer au moyen du sphéromètre, et successivement pour deux températures différentes, les épaisseurs de deux de ces substances possédant des températures identiques; on avait ainsi, non les dilatations absolues qui auraient exigé la connaissance exacte de la température, mais le rapport très-approché des dilatations des deux substances pour lesquelles il était seulement nécessaire que les températures fussent parfaitement égales. Ces rapports ont été fort utiles, soit pour contrôler certaines déterminations qui auraient pu paraître contestables, soit pour fixer avec quelque probabilité le coefficient inconnu de certains corps.

Mais par une circonstance fort heureuse, l'un des corps étudiés, et celui qui d'abord semble présenter les phénomènes les plus complexes, le spath d'Islande, fournit,

comme on le verra plus loin, certaines relations entre le déplacement des franges par la chaleur et le mode de dilatation de la substance, relations qui permettent, non-seulement de conclure du seul mouvement des franges les valeurs numériques des changements de forme de ce cristal sous l'influence de la chaleur, mais encore de fixer d'une manière plus précise les valeurs des deux coefficients de dilatation déjà déterminées par M. Mitscherlich. On verra de plus que les mêmes principes sont évidemment applicables à l'étude des effets de la chaleur sur plusieurs autres corps, et principalement ceux que la nature ou l'art nous offrent en cristaux doués d'un axe unique de double réfraction.

La quantité t est l'élévation de la température ou le nombre de degrés compris entre deux températures stationnaires. Cette détermination a exigé des soins minutieux à cause des difficultés particulières qui se présentaient; en effet, le corps à observer ne pouvait pas être plongé dans un liquide dont on peut constater les variations de température avec assez de facilité, mais par les exigences de l'expérience il a dû être échauffé en le plaçant au milieu d'une étuve en cuivre rouge très-épais, où il était fixé sur un support en plomb laminé qui l'entourait de toutes parts, à l'exception d'une partie de sa surface où l'on devait observer les franges. Deux thermomètres, à tiges assez courtes pour être entièrement renfermées dans l'étuve et à petits réservoirs cylindriques, étaient fixés sur le même support en plomb et sertis dans une enveloppe commune avec la substance elle-même, de manière à la toucher dans les points les plus voisins de ceux où l'on comptait le passage des franges. Dans une paroi latérale de l'étuve, il y avait une ouverture rectangulaire fermée par une glace épaisse, au travers de laquelle la lumière était introduite horizontalement, les franges observées et les indications des thermomètres relevées à l'aide d'une loupe. L'étuve était

chauffée au moyen d'une lampe à alcool. Toutes les observations ont été faites à des températures stationnaires. On observait le plus souvent d'abord à la température de la chambre, pour laquelle on notait la position d'une frange par rapport au point de repère, ainsi que la température; puis on plaçait la lampe sous l'étuve et l'on observait le passage successif des franges sur le point de repère, en les inscrivant l'une après l'autre pour n'en omettre aucune, on observait de temps en temps les thermomètres, et au bout de quelques heures, leurs indications étant devenues parfaitement stationnaires, on notait de nouveau la position du point de repère par rapport à la frange voisine, ainsi que la température; puis on retirait la lampe et l'on faisait les mêmes observations pendant le refroidissement, jusqu'à ce que l'appareil fût revenu à la température stationnaire de la chambre; on avait ainsi une double détermination du nombre f de franges et fractions de frange déplacées par un changement t de la température. On a trouvé le plus souvent de l'avantage à substituer aux thermomètres, dont l'observation à la loupe dans l'intérieur de l'étuve était assez difficile, une petite glace sur laquelle se produisaient aussi des franges dont le déplacement par la chaleur avait été étudié par des expériences préalables faites avec les thermomètres, de manière que l'on connaissait très-exactement la marche de ces franges par rapport à la température. Cette petite glace étant placée sur le même support, en contact avec la substance à étudier et sertie dans la même lame de plomb, servait ainsi de thermomètre d'une observation très-facile; car il suffisait de noter le mouvement de ses franges concurremment avec celui des franges de la substance étudiée, et la température se trouvait ainsi déterminée.

Enfin, quant à la quantité f, il reste une remarque importante à faire, afin d'éviter toute ambiguïté dans les formules. f doit être prise avec le signe $+$, lorsque le déplace-

ment des franges aura lieu, pendant l'échauffement, dans le sens où l'épaisseur de la lame va en diminuant, ce qu'il est aisé de reconnaître avec le sphéromètre; le sens de ce mouvement indique en effet un accroissement de différence de marche; dans le cas du mouvement en sens contraire, dont on verra plus loin un exemple, f devra être prise avec le signe —, le sens de ce mouvement correspondant à une diminution dans la différence de marche.

Je vais maintenant rapporter les résultats des expériences.

1° *Verre de Saint-Gobain*, lame n° 2.

L'épaisseur de la lame.............. $E = 6^{mm},8175$
La densité a été trouvée.............. $\Delta = 2,438$
L'indice de réfraction déterminé pour la lumière jaune D.................. $n = 1,5033$
Coefficient de dilatation (Dulong)...... $\alpha = 0,0000086\,13$
Cette valeur s'accorde bien avec plusieurs mesures comparatives prises au sphéromètre.

	NOMBRE de franges déplacées $= f$.	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades $= t$.	$\frac{t}{f}$
I..............	^{f}12,50	$37^{\circ},30$ (de 19°,1 à 56°,4)	2,98
II..............	18,90	55,30 (de 18°,5 à 73°,8)	2,92
III..............	18,85	55,10 (de 18°,7 à 73°,8)	2,92
IV..............	7,65	22,93 (de 18°,7 à 41°,63)	2,99
V..............	7,70	23,43 (de 18°,2 à 41°,63)	3,04
VI..............	4,55	14,45 (de 18°,2 à 32°,65)	3,17
VII..............	13,00	38,97 (de 18°,2 à 57°,17)	2,99
VIII..............	21,65	63,10 (de 18°,2 à 81°,3)	2,91
Somme.....	104,80	310,58	
Moyenne...	13,10	38,82	

L'équation (5) donne le mouvement des franges que la dilatation du verre produirait seule pour cet excès moyen de température $t = 38^\circ,82$:

$$f' = \frac{2n\mathrm{E}\alpha t}{\lambda} = 11^f,64\,;$$

l'expérience a donné

$$f = 13^f,1,$$

c'est-à-dire un excès de $1^f,46$, quantité trop grande pour que l'on puisse l'expliquer par les incertitudes des mesures et par celles du coefficient de dilatation. Cet excès de $1^f,46$ doit être attribué à une augmentation très-faible dans l'indice de réfraction, changement dont la valeur est donnée par l'équation (6)

$$(n' - n)_t = \frac{(f - f')\lambda}{2\mathrm{E}(1 + \alpha t)} = 0,000063.$$

Cette valeur correspond à une élévation de température de $38^\circ,82$; on aurait par conséquent

$$(n' - n)_{100} = 0,000162 \text{ pour une élévation de } 100^\circ.$$

Le changement de vitesse de la lumière est donné par la relation (7)

$$\delta t = \left(\frac{n - n'}{n'}\right)_t,$$

d'où

$$100\delta = -0,000108.$$

On doit conclure de là que le verre examiné possède la propriété d'imprimer à la lumière qui le traverse un retard croissant avec la température, et cela bien que, par l'effet de la dilatation, la matière alors diminue de densité. Les nombres qui donnent la mesure de ce phénomène sont à la vérité très-petits, mais un examen attentif des circonstances de l'observation montre qu'ils ne sauraient être très-éloignés de la vérité, et que l'existence du phénomène, dans ce

qu'il a d'essentiel, pourrait difficilement être contestée.

Arago avait présumé qu'il en était ainsi, d'après la différence d'action du verre chaud et du verre froid sur les franges d'Young; mais comme il paraît que dans ces observations, déjà fort anciennes, les températures n'ont pu être mesurées, et que les effets si considérables dus à la dilatation du verre n'ont pas été déterminés, les déductions relatives au changement de l'indice n'ont pu qu'être très-incertaines. Plus récemment, M. Newmann est arrivé à la même conclusion en étudiant les effets qu'exercent sur la lumière polarisée des masses de verre inégalement échauffées.

On voit donc que le résultat des nouvelles expériences n'est nullement en contradiction ni avec les faits déjà observés, ni avec les déductions qu'en avaient tirées d'éminents observateurs.

Cette glace n° 2 donnait lieu à une différence de marche que l'on conclut de la relation (1) :

$$F = \frac{2nE}{\lambda} = 34812 \text{ ondulations.}$$

Cette glace a été étudiée avec un soin particulier dans le but de l'employer, dans les expériences subséquentes, pour remplacer le thermomètre, en concluant les températures du déplacement de ses franges. Celles-ci étaient très-larges, rectilignes et bien distinctes : c'est ce qui a déterminé le choix de cette lame pour le but qu'on se proposait; leur déplacement par rapport au point de repère s'observait avec sûreté, les fractions de frange étaient déterminées par l'estime qui donnait facilement les dixièmes.

On peut voir, par les rapports $\frac{t}{f}$, que les observations sont généralement concordantes, mais qu'elles indiquent nettement un déplacement un peu plus rapide, à mesure que la température s'élève. Ce petit accroissement d'effet

pourrait bien être dû seulement au changement de dilatation du verre, laquelle s'accroît un peu, comme on le sait, avec la température, et d'une quantité qui paraît bien être en rapport avec l'effet observé. Aussi lorsqu'on a eu à transformer en degrés les franges de la glace n° 2, comme on le verra dans les observations suivantes, on a eu soin d'avoir égard au petit changement que le phénomène subit avec la température, et cela en choisissant pour chaque transformation, soit directement, soit par des parties proportionnelles, celui des rapports $\frac{t}{f}$ du tableau précédent, qui convenait le mieux aux circonstances de température où les franges avaient été observées.

2° *Autre verre de Saint-Gobain,* lame n° 5.

L'épaisseur..........................	$E = 10{,}058$ mm
La densité un peu plus forte que celle du n° 2..........................	$\Delta = 2{,}514$
L'indice pour la lumière D un peu plus fort aussi..........................	$n = 1{,}528$
Le coefficient de dilatation n'a pas paru notablement différent.............	$\alpha = 0{,}000008613$.

	NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR		VALEUR d'une frange f_2 en degrés centigrades.	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades.
	la lame n° 5 $= f_5$.	la lame n° 2 $= f_2$.		
I..........	f 12,65	8,65	3°,012 } (de 18° à 45°)	26°,054
II..........	12,65	8,70	3,012 } (de 18° à 45°)	26,204
III..........	17,90	12,40	2,991 (de 18° à 55°)	37,088
IV..........	18,10	12,50	2,991	37,387
Somme...	61,30			126,733
Moyenne...	15,325			31,683

Le nombre de franges qui seraient déplacées par la dilatation seule pour cet excès de température de 31°,68 sera

$$f_i' = \frac{2n\mathrm{E}\alpha t}{\lambda} = 14^f,245\,;$$

l'expérience a donné

$$f_i = 15^f,325,$$

c'est-à-dire un excès de $1^f,08$, d'où l'on déduit comme précédemment pour l'accroissement de l'indice

$$(n'-n)_t \;= 0,0000316 \text{ pour une élévation de } 31°,68,$$
$$(n'-n)_{100} = 0,0000997 \text{ pour une élévation de } 100°,$$

et pour le changement de vitesse de la lumière

$$100\,\theta = -\,0,000065.$$

La différence de marche donnée par cette lame est

$$\mathrm{F} = \frac{2n\mathrm{E}}{\lambda} = 52205, \text{ ondulations.}$$

L'accroissement de l'indice est encore plus petit que le précédent; il n'en atteint pas les $\frac{2}{3}$; cependant, et malgré l'incertitude relative à la valeur exacte de α, l'accroissement paraît être bien certain.

Je ferai remarquer que le nombre 52205, qui représente ici la différence de marche des deux rayons interférents, est le plus considérable de ceux qui donnent encore des franges bien saisissables et permanentes, quoique déjà assez pâles. En effet, soit que la lumière employée ne soit pas encore assez pure, soit, ce qui me paraît plus probable, que le nombre des ondulations qui se suivent régulièrement, sans perturbation dans leur mouvement, ne soit pas de beaucoup supérieur au nombre cité, toujours est-il qu'au delà de ce terme les franges ne sont plus guère visibles que

par instants très-courts, comme je l'ai observé avec une autre glace d'un peu plus de 12 millimètres d'épaisseur.

Mais il se manifeste en outre, dans ce genre de phénomènes, une particularité remarquable que je ne puis qu'indiquer ici, pour en signaler l'importance : c'est la fixité extraordinaire que l'on observe dans la situation des franges produites avec d'aussi grandes différences de marche, lorsque la température du verre demeure stationnaire. En effet, la grandeur et la netteté des franges sont suffisantes pour qu'un changement de position de $\frac{1}{20}$ de la largeur d'une frange soit facile à reconnaître à première vue ; or ce changement ne se produit certainement pas. De plus, la flamme peut être agitée, agrandie ou diminuée ; la lampe même peut être remplacée par d'autres lampes, dans lesquelles des substances diverses sont brûlées et des composés divers de soude répandus en vapeur dans la flamme, sans que l'invariabilité des franges en soit altérée. De là résulte immédiatement la conséquence que la longueur d'onde de cette lumière doit être considérée comme invariable. En effet, la différence de marche étant de 50000 ondulations, il suffirait de supposer un changement de $\frac{1}{1000000}$ dans la longueur de chaque ondulation pour apporter à la différence de marche un changement de $\frac{1}{20}$ d'ondulation, et par conséquent un déplacement de $\frac{1}{20}$ de frange. Cette fixité pour ainsi dire absolue dans la longueur d'onde d'une lumière, facile à observer en toute circonstance, ne peut manquer de trouver plusieurs applications importantes qui s'offrent d'elles-mêmes à l'esprit, mais sur lesquelles je ne pourrais ici m'étendre sans m'écarter de mon sujet.

3° *Crown* (de Maës), à base d'oxyde de zinc, lame n° 10.

L'épaisseur........................	$E = 8^{mm},197$
La densité..........................	$\Delta = 2,626$
L'indice pour la lumière D.	$n = 1,5204$
Le coefficient de dilatation comparé à celui des glaces précédentes a paru un peu plus faible........................	$\alpha = 0,0000085$

	NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR		VALEUR d'une frange f_2 en degrés centigrades.	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades.
	la lame n° 10 $=f_{10}$.	la lame n° 2 $=f_2$.		
I..........	11f,05	10,20	3°,005 (de 18° à 49°)	30°,651
II..........	11,25	10,35	3,005	31,102
III..........	15,50	14,20	2,982 (de 18° à 60°,5)	42,344
IV..........	15,25	14,00	2,982	41,748
Somme...	53,05			145,845
Moyenne...	13,26			36,481

Le nombre des franges déplacées par la dilatation seule pour cet excès de température de 36°,48 est

$$f'_{10} = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 13^f,13.$$

L'expérience a donné

$$f_{10} = 13^f,26,$$

c'est-à-dire un excès très-petit de $0^f,13$, excès qui paraîtra tout à fait négligeable, si on le compare à l'erreur qui peut affecter le coefficient de dilatation α.

Il résulte de là que l'indice de réfraction ne varie pas

dans cette circonstance d'une manière certaine. Ce verre paraît donc posséder la propriété remarquable d'agir sur la lumière d'une manière sensiblement constante, malgré les changements de température qui modifient son volume et sa densité.

La différence de marche pour cette lame est $F = 42331$ ondulations.

4° *Spath fluor*, taillé parallèlement aux faces de clivage, lame n° 4.

L'épaisseur .... $E = 5{,}6565^{mm}$

La densité généralement admise .... $\Delta = 3{,}2$

L'indice de réfraction pour la lumière D a été trouvé exactement égal à l'indice admis .... $n = 1{,}435$

Le coefficient de dilatation d'après H. Kopp .... $\alpha = 0{,}0000207$

D'après plusieurs comparaisons avec le verre faites au sphéromètre, ce nombre serait 21 au lieu de 20,7.

	NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR		VALEUR d'une frange f_1 en degrés centigrades.	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades.
	le spath fluor, lame n° 4, $=f_4$.	la lame n° 2 $=f_2$.		
	f		°	°
I.	12,18	13,10	3,0055 (de 12° à 55°)	39,372
II.	13,50	14,50	3,0055 (de 12° à 55°)	43,580
Somme...	25,68			82,952
Moyenne...	12,84			41,48

Le nombre des franges déplacées par la dilatation seule

pour cet excès de température de $41^{\circ},48$ est

$$f'_{4} = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 23^{f},67.$$

L'expérience a donné seulement

$$f_{4} = 12^{f},84,$$

c'est-à-dire une différence en moins de $10^{f},83$.

Ce résultat, différent des précédents, ne peut être expliqué qu'en admettant que, dans cette substance, l'indice éprouve une diminution très-marquée par l'effet de l'élévation de la température.

La valeur du changement de l'indice calculé comme précédemment avec la formule (6) donne en effet la quantité négative :

$$(n'-n)_{t} = \frac{(f-f')\lambda}{2E(1+\alpha t)} = -0,000564 \text{ pour un excès de } 41^{\circ},48,$$

et

$$(n'-n)_{100} = -0,00136 \text{ pour un excès de } 100^{\circ}.$$

Le coefficient du changement de vitesse de la lumière devient positif et égal à

$$100\delta = 0,000949.$$

La différence de marche, ou l'ordre des franges de cette lame n° 4 de spath fluor, est donnée par le nombre 27572, ondulations.

Cette propriété remarquable du spath fluor de présenter un indice de réfraction décroissant lorsque la température augmente, me paraît résulter d'une manière si certaine des observations, que je ne crois pas possible de la révoquer en doute ; c'est un phénomène semblable à celui qui a été constaté pour les gaz et pour les liquides où il s'observe d'une

manière générale ; mais parmi les substances solides examinées dans ce travail, celle-ci est la seule qui donne lieu à ce phénomène : pour toutes les autres, en effet, ou bien l'indice ne change pas d'une manière certaine, ou bien il éprouve un accroissement plus ou moins marqué sous l'influence de la chaleur.

5° *Flint ordinaire*, lame n° 3.

L'épaisseur........................	$E = 5{,}068$ mm
La densité a été trouvée..............	$\Delta = 3{,}584$
L'indice de réfraction a été trouvé......	$n = 1{,}6112$
Le coefficient de dilatation résultant de plusieurs comparaisons au sphéromètre a été trouvé 0,94 de celui de la glace n° 2..........................	$\alpha = 0{,}0000081$

Une seule détermination a été faite d'une manière complète, mais avec des soins minutieux.

NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR		VALEUR d'une frange f_1 en degrés centigrades.	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades,
le flint, lame n° 3, $= f_3$.	la lame n° 2 $= f_2$.		
$12^f{,}78$	$15^f{,}83$	$2°{,}991$ (de $13°{,}4$ à $60°{,}75$)	$47°{,}35$

Les franges dues à la dilatation pour cet excès de $47°{,}35$ sont

$$f'_3 = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 10^f{,}64.$$

L'expérience a donné

$$f_3 = 12^f{,}78,$$

c'est-à-dire un excès de $2^f{,}14$.

Le changement de l'indice, qui est ici une augmentation, est

$$(n' - n)_t = 0,000124 \text{ pour une élévation de } 47^\circ,35,$$

et

$$(n' - n)_{100} = 0,00026 \text{ pour une élévation de } 100^\circ.$$

Le coefficient du changement de vitesse est alors négatif :

$$100\theta = -0,000163.$$

On voit que cette substance, plus réfringente que toutes les précédentes, donne lieu à un accroissement plus prononcé de l'indice, remarque qui a conduit à examiner un flint encore plus réfringent.

6° *Flint lourd*, lame n° 9.

L'épaisssur.........................	$E = 8^{mm},7666$
La densité a été trouvée très-forte........	$\Delta = 4,14$
L'indice de réfraction plus élevé que le précédent........................	$n = 1,682$
Le coefficient de dilatation déduit de comparaisons au sphéromètre a été reconnu sensiblement égal aux 0,77 de celui du verre n° 2.........................	$\alpha = 0,0000066$

	NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR le flint lourd, n° 9, $= f_9$.	la lame n° 2 $= f_2$.	VALEUR d'une frange f_2 en degrés centigrades.	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades.
I..........	12^f,35	7,70	3°,012 (de 20° à 43°)	23°,193
II..........	17,35	10,80	2,993 (de 20° à 53°)	32,325
III..........	17,40	10,80	2,993 (de 20° à 53°)	32,325
Somme...	47,10			87,843
Moyenne..	15,70			29,281

Franges dues à la dilatation pour cet excès de 29°, 28

$$f_{\prime} = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 9^{f},679.$$

L'expérience a donné

$$f_{\prime} = 15^{f},70,$$

ou un excès de $6^{f},021$.

L'augmentation très-marquée de l'indice est ici :

$$(n' - n)_{t} = 0,000202 \text{ pour une élévation de } 29°,28,$$
$$(n' - n)_{100} = 0,000687 \text{ pour une élévation de } 100°.$$

Le coefficient du changement de vitesse devient

$$100\,\theta = -0,000408.$$

On voit que les changements occasionnés par la chaleur sont plus grands encore avec le flint lourd qu'avec le flint ordinaire. La cause d'incertitude qui peut avoir eu le plus d'influence sur les résultats est sans doute la valeur adoptée pour α, laquelle n'a pu être obtenue que d'une manière approchée sur la lame elle-même qui a servi aux expériences; toutefois le nombre trouvé étant comparé aux coefficients connus du verre et du cristal paraît s'accorder assez bien avec ce que l'on pouvait prévoir, d'après la forte proportion de plomb que l'on sait exister dans ce verre, circonstance qui se joint d'ordinaire à une faible dilatation.

7° *Spath calcaire* (d'Islande), lame n° 7 taillée parallèlement à l'axe du cristal.

L'épaisseur de la lame........		E = 6,771 mm
La densité, d'après Malus.....		Δ = 2,723
Les indices de réfraction d'après Rudberg pour la lumière correspondante à la raie D.....	*n* ordinaire....	= 1,65850
	n extraordinaire	= 1,48635

Ces indices, déterminés sur le spath même, objet de ces expériences, pour s'assurer de son identité, n'ont présenté avec les nombres très-exacts de Rudberg que des différences insignifiantes qui n'apparaissent qu'au cinquième chiffre.

Dilatation par la chaleur. — La dilatation du spath calcaire présente des phénomènes très-remarquables découverts par M. Mitscherlich (Académie de Berlin, 1825) et que je dois rappeler ici. Considéré dans la direction de l'axe optique, ce cristal se dilate comme tous les corps de la nature sous l'influence de la chaleur, tandis que dans une direction perpendiculaire à ce même axe ce n'est plus une dilatation, mais une contraction que l'on observe; ces deux effets opposés occasionnent des changements dans les inclinaisons mutuelles des faces et une altération générale de la forme rhomboédrique, forme qui se rapproche de plus en plus du cube à mesure que la température s'élève; il était à présumer, et l'expérience a confirmé cette prévision, que les propriétés optiques biréfringentes, si prononcées dans ce cristal, subiraient en même temps des changements correspondant aux changements de la forme cristalline. On a reconnu en effet que la double réfraction éprouve une diminution sensible à mesure que la température du cristal s'élève. M. Mitscherlich a déduit de ses expériences les coefficients de dilatation suivants, qui se rapportent

à 1° :

Dans la direction de l'axe........ $\alpha = + 0,0000286$
Dans la direction perpendiculaire.. $\alpha' = - 0,0000056$

Ces nombres ont été déduits de déterminations extrêmement délicates faites, les unes avec le sphéromètre sur des lames plongées dans un liquide dont on faisait varier la température, les autres au moyen du goniomètre en mesurant les variations que la chaleur faisait subir aux angles compris entre les faces naturelles du rhomboèdre. Si l'on examine les données diverses de l'observation, toutes rapportées avec soin dans le Mémoire cité, on reconnaît que le fait fondamental que l'auteur venait de découvrir et qu'il avait en vue de démontrer, c'est-à-dire un changement de forme du cristal par la chaleur avec dilatation dans un sens et contraction dans l'autre, est en effet établi de la manière la plus heureuse et la plus certaine; mais il résulte aussi de cet examen que les valeurs numériques des coefficients eux-mêmes présentent d'assez grandes incertitudes, comme l'auteur le reconnaît lui-même. Et en effet les phénomènes de déplacements de franges ne s'accordent pas d'une manière satisfaisante avec ces coefficients et montrent qu'ils doivent être notablement modifiés.

J'ai donc cherché, comme il sera expliqué dans la suite avec plus de détails, à fixer d'une manière plus exacte les valeurs de ces coefficients, en faisant contribuer à leur détermination et les mesures mêmes de M. Mitscherlich, et une mesure nouvelle faite par une méthode analogue, et aussi certaines relations que le raisonnement fait découvrir entre les dilatations de ce cristal et les mouvements des franges. Les valeurs que l'on a trouvées en procédant ainsi sont les suivantes :

Coefficients de dilatation du spath calcaire pour 1°.

Dans la direction de l'axe........ $\alpha = + 0,000026796$
Dans la direction perpendiculaire.. $\alpha' = - 0,000005327$

Le second de ces coefficients, ou α', est celui qui représente la contraction par la chaleur pour la lame n° 7 dont il s'agit ici, lame dont les faces sont parallèles à l'axe.

On aperçoit aisément quel intérêt devaient offrir les études précédentes appliquées à une substance comme le spath d'Islande, dans laquelle se trouvent exceptionnellement réunies des propriétés aussi frappantes que celles-ci : la double réfraction à un degré très-énergique, le changement de forme des cristaux sous l'influence de la chaleur avec dilatation dans un sens, contraction dans l'autre, et de plus avec changement dans l'intensité de la double réfraction.

La lame n° 7 étant taillée avec des faces parallèles à l'axe, et l'observation des franges ayant lieu dans une direction normale aux faces de la lame, il est évident que la direction des rayons dans la lame est alors perpendiculaire à l'axe ; dans ces conditions on sait qu'il n'y a pas deux rayons séparés, mais que le rayon ordinaire et l'extraordinaire suivent l'un et l'autre le même chemin, mais avec des vitesses différentes. L'inégalité des deux vitesses occasionne une inégalité dans les différences de marche correspondantes, en sorte que chacun de ces rayons donne, avec le rayon réfléchi à la première surface de la lame, un système de franges particulier, d'où résultent deux systèmes différents superposés l'un à l'autre. Mais ces deux systèmes ayant nécessairement, comme les rayons ordinaire et extraordinaire qui les engendrent, des polarisations opposées, il est facile de les séparer l'un de l'autre en plaçant devant l'œil un prisme biréfringent convenablement orienté. Avec ce prisme on voit alors deux images séparées de la lame avec son point de repère, et sur chacune d'elles un système de franges particulier dont il est aisé de noter la situation, et lorsqu'on élève la température de la lame, on voit les franges se mettre en mouvement d'une manière distincte dans chacune des images. Il est facile de reconnaître que le

déplacement des deux systèmes a lieu en des sens opposés et avec des vitesses très-inégales, comme le prouvent les nombres suivants.

On s'est assuré avec le sphéromètre que les franges ordinaires se meuvent pendant l'échauffement vers la partie la plus épaisse de la lame, et les franges extraordinaires vers la partie la moins épaisse; c'est-à-dire que le mouvement du système ordinaire accuse une diminution dans la différence de marche, et le mouvement du système extraordinaire une augmentation dans la différence de marche correspondante.

Pour ces observations, comme pour les précédentes, les températures ont été déterminées au moyen des franges de la même glace n° 2.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que chaque ligne horizontale de ce tableau, comme dans les précédents, représente autant d'expériences distinctes faites dans des conditions différentes de température.

	NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR			VALEUR d'une frange f_1 en degrés centigrades.	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades.
	le spath d'Islande parallèle à l'axe, lame n° 7.		la lame n° 2 $= f_2$.		
	Franges ordinaires, f_{or}.	Franges extra-ordinaires, f_{ex}.			
	f			o	o
I........	10,15	3,57	18,42	2,924 } (de 16° à 75°)	53,860
II........	10,70	3,80	19,15	2,924 }	55,995
III........	7,67	2,62	13,55	2,982 } (de 18° à 61°)	40,406
IV........	7,87	2,75	13,85	2,982 }	41,301
V........	6,30	2,10	11,00	3,005 } (de 16° à 51°)	33,055
VI........	6,25	2,10	10,95	3,005 }	32,905
VII........	11,70	4,05	20,85	2,920 } (de 16°,5 à 79°)	60,882
VIII........	11,50	4,00	20,55	2,920 }	60,006
IX........	11,00	3,90	19,70	2,924 } (de 16°,5 à 76°)	57,603
X........	11.03	3,90	19,80	2,224 }	57,895
XI........	10,73	3,85	19,40	2,924 (de 17° à 74°)	56,726
XII........	7,50	2,65	13,50	2,991 (de 16°,5 à 57°)	40,378
Somme...	112,40	39,29			591,012
Moyenne...	9,36666	3,2742			49,251

Ce tableau présente simultanément les effets produits par la chaleur sur chacun des deux systèmes de franges. La première colonne donne le déplacement des franges polarisées dans le plan de la section principale de la lame, c'est-à-dire des franges engendrées par le rayon ordinaire, pour les divers accroissements de température énoncés dans la dernière colonne. Ces accroissements de température ont été déduits, comme on l'a déjà dit, des nombres de la troisième colonne, ou du déplacement des franges de la lame de verre n° 2, au moyen des coefficients de la quatrième colonne tirés des expériences rapportées p. 448. La deuxième colonne donne le déplacement des franges polarisées dans

un plan perpendiculaire à l'axe optique de la lame, c'est-à-dire des franges engendrées par le rayon extraordinaire, pour les mêmes accroissements divers de la température qui se trouvent à la dernière colonne.

Les phénomènes présentés par l'un et l'autre de ces deux systèmes offrent les différences les plus tranchées et pour le sens du déplacement des franges et pour l'amplitude de ce mouvement. Supposons en effet la lame en expérience très-légèrement prismatique, et de plus l'arête correspondant à l'angle aigu du prisme verticale et située à droite de l'observateur, ce qui représente, à très-peu près, les circonstances de l'expérience; les franges seront alors verticales, mais les unes, les franges ordinaires, seront chassées vers la gauche si la lame est échauffée, pendant que les franges extraordinaires s'éloigneront plus lentement vers la droite. L'inégalité de vitesse de ces deux déplacements est telle, que pour une élévation de température de 49°,25 on verra passer par le point de repère supposé au centre de la lame 9,37 franges ordinaires allant de la droite vers la gauche, tandis que pour les franges extraordinaires on n'en verra passer par le même point de repère que $3^f,27$, et leur mouvement sera dirigé de la gauche vers la droite. Les observations partielles montrent que le rapport entre ces deux nombres ou 2,86 est sensiblement constant pour les divers accroissements de température observés. D'après les conventions déjà faites, la valeur des franges extraordinaires déplacées f_{ex} doit être affectée du signe + et celle des franges ordinaires f_{or} du signe —, les premières accusant un accroissement et les secondes une diminution dans la différence de marche entre les rayons interférents.

Une interprétation sommaire de ces phénomènes conduit facilement à reconnaître que c'est l'indice extraordinaire qui subit l'altération la plus considérable dans ces expériences, altération qui ne peut être qu'un accroissement; en effet, nous savons que le spath d'Islande se contracte par

la chaleur dans la direction considérée, c'est-à-dire que la chaleur occasionne une diminution dans l'épaisseur de la lame, ou dans le chemin parcouru par le rayon intérieur, et par suite une diminution dans la différence de marche des rayons interférents ; et cela aussi bien pour le système des franges ordinaires que pour le système des franges extraordinaires. En vertu de cette action, les unes et les autres doivent donc être déplacées dans le même sens, c'est-à-dire du côté qui répond à une diminution de différence de marche, comme cela a lieu en effet pour les franges ordinaires. Mais les franges extraordinaires ayant en réalité une marche opposée, dont le sens indique pour elles une augmentation de différence de marche, on doit en conclure qu'il se produit un accroissement très-marqué dans l'indice extraordinaire, dont l'effet consiste à augmenter la différence de marche d'une quantité, non pas égale, mais supérieure à l'effet de la contraction ; en sorte que de ces deux actions contraires, celle de la contraction et celle de l'accroissement de l'indice, la dernière, étant prédominante, doit chasser les franges du côté qui lui est propre, c'est-à-dire du côté correspondant à un accroissement de différence de marche, ou bien, dans les circonstances considérées, vers la droite.

C'est ce qui résulte, en effet, des calculs suivants, lesquels montrent bien que, pour satisfaire aux valeurs numériques des déplacements de franges avec les valeurs de α et α' rapportées plus haut, il faut admettre que l'indice extraordinaire augmente d'une manière très-marquée avec la température, et de plus que l'indice ordinaire subit en même temps une petite augmentation, mais d'un degré si faible, qu'elle est presque insensible.

1° *Effet produit sur le rayon ordinaire.* — L'observation a donné $f_{or} = -9^{f},36666$ pour un accroissement de température de $49^{\circ},251$.

Le mouvement des franges f'_{or} que la contraction de la

lame produirait seule pour ce même accroissement de température, est donné par la relation (5) déjà employée, en remarquant que le coefficient de dilatation possède ici une valeur négative :

$$f'_{or} = \frac{2 n_{or} \mathrm{E} \alpha' t}{\lambda} = -10^{f},00756\,;$$

l'observation a donné

$$f_{or} = -9^{f},36666,$$

d'où la différence

$$f_{or} - f'_{or} = +0^{f},6409.$$

Le signe de la différence indique une augmentation de l'indice, dont la valeur extrêmement faible est donnée par la relation (6)

$$(n'_{or} - n_{or})_t = \frac{\lambda(f_{or} - f'_{or})}{2\mathrm{E}(1 + \alpha' t)} = 0,00002787\,;$$

cette valeur correspond à l'accroissement de température ci-dessus $t = 49^{\circ},251$; d'où l'on déduit par une proportion

$$(n'_{or} - n_{or})_{100^{\circ}} = 0,0000565$$

pour un accroissement de 100°.

Le changement de vitesse de la lumière est donné par la relation (7)

$$6t = \left(\frac{n - n'}{n'}\right)_t,$$

d'où l'on tire de même la valeur correspondant à $49^{\circ},251$, laquelle ramenée à 100° est

$$100 6_{or} = -0,0000341.$$

2° *Effet produit sur le rayon extraordinaire.* — Lorsque l'observation a porté sur les franges extraordinaires, on

a trouvé un déplacement beaucoup plus faible et de sens contraire au précédent $f_{ex} = + 3^f, 2742$ sous l'influence du même accroissement de température $t = 49^\circ, 251$.

La valeur du déplacement qui doit se produire sous l'influence de la contraction seule de la lame est

$$f'_{ex} = \frac{2 n_{ex} \mathrm{E} \alpha' t}{\lambda} = -8^f, 96879;$$

l'observation a donné

$$f_{ex} = + 3^f, 2742,$$

d'où la différence

$$f_{ex} - f'_{ex} = + 12^f, 24299.$$

Le signe et la valeur considérable de cette différence révèlent une augmentation relativement très-forte de l'indice extraordinaire, augmentation dont la valeur numérique est donnée par la même relation (6) qui devient

$$(n'_{ex} - n_{ex})_t = \frac{\lambda (f_{ex} - f'_{ex})}{2\mathrm{E}(1 + \alpha' t)} = 0,0005324;$$

cet accroissement de l'indice extraordinaire correspond à une élévation de température $t = 49^\circ, 251$.

On a, par une proportion, pour une élévation de 100°,

$$(n'_{ex} - n_{ex})_{100^\circ} = 0,00108.$$

On trouve enfin pour le coefficient du changement de vitesse du rayon extraordinaire

$$100\,\theta_{ex} = -0,000727.$$

La valeur de ce coefficient est beaucoup plus élevée que celle qui a été trouvée précédemment pour le rayon ordinaire; les deux valeurs sont entre elles comme 21,3 : 1. Le changement de vitesse est donc sensiblement 21 fois plus

grand pour le rayon extraordinaire que pour le rayon ordinaire, sous l'influence d'une même élévation de température. Une conséquence évidente des nombres que l'on vient d'obtenir pour exprimer les changements simultanés des deux indices, c'est l'affaiblissement de la double réfraction dans le spath d'Islande à mesure que sa température s'élève. On voit en effet l'indice extraordinaire, qui est le plus faible des deux, s'accroître beaucoup plus rapidement alors que l'indice ordinaire; par conséquent la différence entre les deux indices va sans cesse en diminuant, et par suite on doit voir diminuer en même temps l'écartement des deux rayons dans les phénomènes connus de la double réfraction. Ces déductions s'accordent, quant à leur sens général, avec d'anciennes observations de Fresnel et de M. Mitscherlich.

Nous venons de considérer les phénomènes optiques présentés par le spath calcaire échauffé, dans le cas où la lumière parcourt le cristal dans une direction perpendiculaire à l'axe optique; il reste à examiner les phénomènes correspondants qui se manifestent dans le cas où la lumière se meut suivant la direction même de l'axe optique. Pour réaliser la première de ces conditions, on avait recours à une lame dont les faces étaient taillées parallèlement à l'axe du cristal; pour réaliser la seconde, il convient d'employer une autre lame dont les faces ont été taillées perpendiculairement à l'axe du cristal, en sorte que si l'on produit avec une telle lame des franges d'interférence par réflexion normale, on peut être assuré que la lumière se meut, à l'intérieur de la lame, précisément suivant la direction de l'axe optique.

Dans ces nouvelles conditions on n'observe plus qu'un seul système de franges, conformément aux lois connues de la double réfraction, suivant lesquelles il n'y a plus, dans la direction de l'axe, qu'un seul rayon dont l'indice est l'indice ordinaire. Mais ce qui offre ici un intérêt particu-

lier, c'est que la dilatation de la lame sous l'influence de la chaleur est tout à fait différente ; la première lame, en effet, se contractait pendant l'échauffement, celle-ci se dilate, et d'une quantité considérable ; et cependant, malgré ces circonstances si différentes des précédentes, il faut admettre, comme nous le verrons plus loin, que le changement de l'indice sous l'influence de la chaleur doit être identique à celui qui a été trouvé pour le rayon ordinaire avec la lame à faces parallèles à l'axe.

Voici les résultats des expériences faites avec une lame à faces perpendiculaires à l'axe.

8° *Spath calcaire* (d'Islande), lame n° 6 taillée perpendiculairement à l'axe du cristal.

L'épaisseur de la lame............ $E = 1^{mm},3274$,
L'indice de réfraction est l'indice ordinaire...................... $n_{or} = 1,6585$,
Le coefficient de dilatation est celui qui se rapporte à la direction de l'axe. $\alpha = 0,000026796$.

	NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR le spath d'Islande perpendiculaire à l'axe, lame n° 6, $= f_6$.	NOMBRE DE FRANGES DÉPLACÉES PAR la lame n° 2 $= f_2$.	VALEUR d'une frange f_2 en degrés centigrades..	ACCROISSEMENT de la température en degrés centigrades.
I..........	6f,75	11,10	3°,020 (de 12° à 46°)	33f,522
II..........	6,35	10,35	3,020 (de 12° à 46°)	31,257
III..........	11,00	18,55	2,924 (de 17° à 72°)	54,240
IV..........	11,20	18,85	2,924 (de 17° à 72°)	55,117
V..........	10,10	16,90	2,938 (de 17° à 67°)	49,652
VI..........	10,00	16,75	2,938 (de 17° à 67°)	49,212
Somme...	55,40			273,000
Moyenne...	9,2333			45,500

Le mouvement de ces franges est dirigé pendant l'échauffement vers la partie la moins épaisse de la lame, ce qui indique un accroissement de différence de marche. Les valeurs trouvées doivent donc être prises avec le signe +.

Le déplacement observé pour une élévation de la température de 45°,5 est $f_e = 9^f,2333$.

Le déplacement calculé d'après la dilatation seule est

$$f'_e = \frac{2 n_{or} E \alpha t}{\lambda} = 9^f,11719.$$

La différence entre l'observation et le calcul ou l'effet du changement de l'indice est

$$f_e - f'_e = 0^f,11614,$$

quantité qui paraît d'abord beaucoup plus faible que celle qui a été trouvée avec la lame parallèle à l'axe; mais cela dépend de la grande différence qui existe entre les épaisseurs; car le calcul exact de l'accroissement de l'indice et celui du changement de la vitesse donnent bien les mêmes valeurs que précédemment, pour des élévations égales de la température :

$$(n'_{or} - n_{or})_t = 0,00002573 \text{ pour } 45°,5,$$
$$(n'_{or} - n_{or})_{100} = 0,0000565 \text{ pour } 100°,$$
$$100\,6 = -0,0000341.$$

Ainsi, en ce qui concerne le rayon ordinaire, il y a accord complet entre les variations de l'indice et de la vitesse calculées, soit au moyen de la lame parallèle à l'axe, soit au moyen de la lame perpendiculaire à l'axe. Ce résultat doit être attribué à une circonstance particulière, c'est que les deux coefficients de dilatation α et α' ont été, comme on va le voir, déterminés au moyen de ces déplacements de franges, de manière à satisfaire à la condition de la persistance de la double réfraction à un seul axe dans le spath

échauffé, condition qui entraîne à sa suite l'égalité des variations de l'indice dans les deux directions considérées. La concordance qui se manifeste ici ne doit donc être interprétée que comme un signe du bon accord des calculs.

Voici maintenant plusieurs relations intéressantes que l'on peut apercevoir, entre les déplacements de franges et les dilatations du spath calcaire, sous l'influence de la chaleur, relations qui permettent de déterminer avec précision les valeurs numériques des deux coefficients α et α'.

1° L'équation (3) de la page 442 exprime en général la relation qui lie le nombre des franges déplacées f à l'accroissement de température t, au coefficient de dilatation α, à l'épaisseur E, à l'indice normal n, à l'indice modifié par la chaleur n', enfin à la longueur d'onde de la lumière λ :

$$\text{(A)} \qquad f\lambda = 2n'E(1+\alpha t) - 2nE,$$

relation qui peut être mise sous la forme

$$\text{(B)} \qquad 1+\alpha t = \frac{2nE + f\lambda}{2n'E},$$

cette expression étant d'abord considérée comme représentant les phénomènes de la lame de spath perpendiculaire à l'axe; α est le coefficient de dilatation suivant l'axe, n est l'indice ordinaire, n' le même indice modifié et f le déplacement des franges observé.

On aura de même pour une autre lame parallèle à l'axe, de même épaisseur et pour un échauffement égal, en ne considérant que le rayon ordinaire,

$$\text{(C)} \qquad 1+\alpha' t = \frac{2nE + f_1\lambda}{2n'E};$$

t et E ne sont pas changés, α' devient le coefficient négatif de dilatation normalement à l'axe, f_1 le nouveau déplacement négatif des franges, n est encore l'indice ordinaire et

n' le même indice modifié. Mais on voit tout de suite que la valeur de n' ou de l'indice modifié est nécessairement la même dans les deux équations, comme on l'a déjà fait remarquer; en effet, dans l'une c'est l'indice d'un rayon ordinaire qui se meut suivant l'axe, et dans l'autre c'est l'indice d'un rayon ordinaire qui se meut normalement à l'axe, sous l'influence d'un même échauffement t : or c'est un caractère essentiel de la double réfraction à un axe de donner lieu à un rayon ordinaire dont l'indice est constant quelle que soit la direction suivie par le rayon à l'intérieur du cristal, et l'expérience ayant montré que le spath d'Islande échauffé est encore un cristal à un seul axe, l'égalité en question s'ensuit avec évidence.

On peut éliminer n' en divisant ces deux équations l'une par l'autre, ce qui donne

$$\text{(D)} \qquad \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha' t} = \frac{2nE + f\lambda}{2nE + f_1\lambda}.$$

Si l'on considère α et α' comme inconnues et si l'on désigne par M le second membre de cette équation, on a entre ces deux inconnues la relation complétement déterminée

$$\text{(E)} \qquad \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha' t} = \text{M}.$$

Mais on peut remarquer que l'équation (D) subsiste pour un autre échauffement t' : on a alors deux nouveaux déplacements de franges f' et f'_1 donnés par l'observation, d'où une seconde relation de même forme

$$\text{(F)} \qquad \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha' t'} = \text{M}'.$$

De ces deux relations (E) et (F), on peut tirer les valeurs de α et de α' en fonction de M, M$'$, t et t', toutes quantités connues par l'observation, ce qui donne la solution du

problème. Mais dans l'application on reconnaît bientôt que cette solution ne peut conduire à des résultats exacts, que dans le cas où les déplacements des franges auraient été mesurés avec une approximation très-grande, et qui dépasse de beaucoup celle que l'expérience a pu fournir. Cette particularité doit être attribuée à ce que les valeurs de f, f_1, f', f'_1, ne déterminent α et α' que par des différences où le principal rôle est réservé aux décimales d'un ordre élevé, lesquelles se confondent avec les erreurs des observations.

2° Une autre relation d'une utilité plus réelle s'obtient en cherchant l'expression de la différence algébrique des deux dilatations α et α', différence qui par suite du signe négatif, connu d'ailleurs, de la valeur de α', devient la somme des valeurs numériques de ces deux quantités.

En appelant K cette différence, on a

$$\text{(G)} \qquad K = \alpha - \alpha'.$$

Mais d'autre part on a aussi, en faisant pour simplifier, dans l'équation (D), $t = 1$, $E = 1$, et appelant φ le déplacement des franges par la lame perpendiculaire à l'axe, et φ_1 le déplacement des franges ordinaires par la lame parallèle à l'axe, ramenés l'un et l'autre à un échauffement uniforme de 1° et à une épaisseur de 1 millimètre,

$$\text{(H)} \qquad \frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+\lambda\varphi}{2n+\lambda\varphi_1}.$$

D'après les données des expériences précédentes, on trouve pour les valeurs réduites φ et φ_1 les nombres suivants :

$$\varphi = +\,0,1528781,$$
$$\varphi_1 = -\,0,0280877.$$

Si l'on élimine α entre (G) et (H), l'équation résultante

peut être mise sous la forme

$$(I) \qquad \frac{K}{1+\alpha'} = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n + \lambda\varphi_1} = 0,000032123.$$

Mais, α' étant de sa nature très-petit (et en réalité $-\frac{1}{2000000}$ environ), on voit que sans erreur sensible on peut s'arrêter à la valeur très-approchée

$$K = 0,000032123.$$

Ainsi le déplacement seul des franges donne, avec une précision du même ordre que celle de la mesure de ce déplacement, la différence $\alpha - \alpha'$, ou en d'autres termes la somme des valeurs numériques des deux coefficients de dilatation.

Ce résultat est immédiatement comparable avec plusieurs données de l'expérience, rapportées par M. Mitscherlich dans le Mémoire déjà cité. En mesurant au goniomètre les petites variations ($8'\frac{1}{2}$ environ pour 100°) des angles d'un rhomboèdre de spath d'Islande sous l'influence de la chaleur, M. Mitscherlich a déterminé la quantité que nous venons de désigner par K, et il a trouvé :

Par les variations de l'angle obtus.....	0,0000326,
Par les variations de l'angle aigu......	0,0000358.

M. Mitscherlich est parvenu de plus à mesurer la même quantité par un procédé plus direct encore, en comparant au sphéromètre et à deux températures différentes les épaisseurs de deux lames dont les faces étaient, pour l'une parallèles, et pour l'autre perpendiculaires à l'axe. La valeur de K résultant de ces mesures délicates est 0,0000321, c'est-à-dire en concordance exacte avec celle que l'on vient de déduire du déplacement des franges. L'une des valeurs obtenues par les variations des angles s'accorde également avec cette dernière d'une manière satisfaisante, tandis que l'autre valeur est notablement plus forte ; mais la différence

notable qui existe entre les deux déterminations par les angles montre que les incertitudes des observations étaient là très-influentes. Je ferai remarquer que la quantité K est suffisante pour faire connaître le changement des angles du rhomboèdre et par conséquent les modifications de la forme cristalline par la chaleur. L'étude du mouvement des franges étant appliquée à d'autres cristaux que le spath d'Islande pourra donc, dans certains cas, faire connaître de petits changements de la forme cristalline qui échapperaient à d'autres moyens de mesure.

L'équation (I) fait connaître la différence des deux coefficients de dilatation, mais ne suffit pas pour déterminer la valeur propre à chacun d'eux. On peut cependant, au moyen d'une hypothèse qui paraît s'éloigner très-peu de la vérité, en obtenir des valeurs de ces coefficients, lesquelles s'approchent en effet beaucoup des valeurs plus certaines que je rapporterai ensuite, et à la détermination desquelles on a fait concourir toutes les données fournies par les diverses expériences qui ont été faites jusqu'ici sur ce sujet.

En effet, l'équation (I) peut être mise sous la forme

$$K = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)(1 + \alpha')}{2n\left(1 + \frac{\lambda\varphi_1}{2n}\right)}.$$

Mais on peut remarquer que, d'après la valeur présumée de α' et la valeur connue de $\frac{\lambda\varphi_1}{2n}$, cette expression de K ne paraît différer que d'une quantité presque insensible de l'expression simplifiée

$$K = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n}.$$

Si l'on admet, par hypothèse, l'égalité de ces deux expressions de K, on aura

$$\frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n} = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)(1 + \alpha')}{2n\left(1 + \frac{\lambda\varphi_1}{2n}\right)},$$

ce qui donne immédiatement

$$\alpha' = \frac{\lambda\varphi_1}{2n} = -0,000005.$$

On trouverait de la même manière

$$\alpha = \frac{\lambda\varphi}{2n} = +0,000027.$$

Mais de ces deux dernières expressions on peut conclure

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\varphi}{\varphi_1},$$

relation à laquelle on parvient également au moyen de l'équation (A), lorsqu'on cherche le rapport entre deux déplacements de franges correspondant à deux coefficients de dilatation différents, dans la supposition où $n' = n$, c'est-à-dire lorsque le changement de l'indice par la chaleur est nul. L'hypothèse ci-dessus revient donc à admettre que la chaleur ne change pas l'indice ordinaire, ce qui ne paraît pas être rigoureusement exact, mais seulement très-près de la vérité; et cela explique comment on est conduit de cette manière à des valeurs de α et de α' qui s'éloignent peu de celles que nous allons obtenir, en essayant de les déterminer d'une manière plus certaine. Ce sont ces dernières qui ont été employées plus haut dans le calcul des expériences.

3° Pour déterminer avec le plus d'exactitude possible les deux coefficients de dilatation α et α', il convient de reprendre l'équation (H),

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+\lambda\varphi}{2n+\lambda\varphi_1},$$

déduite elle-même des équations (D), (C) et (B).

La première inconnue α est toujours le coefficient de dilatation du spath pour 1° dans la direction de l'axe; la seconde inconnue α' est le coefficient de dilatation pour

1° dans la direction perpendiculaire à l'axe, n est l'indice ordinaire à la température ambiante (supposée de 18°), φ_1 le nombre des franges ordinaires déplacées avec une lame parallèle à l'axe, et φ avec une lame perpendiculaire à l'axe, l'une et l'autre ayant 1 millimètre d'épaisseur et échauffées de 1°. Il faut remarquer que cette équation est le résultat de l'élimination de n', qui représente ce que devient l'indice ordinaire pour un échauffement de 1° : ainsi elle est indépendante de la valeur inconnue de l'indice modifié ; mais elle renferme la condition mentionnée plus haut, c'est-à-dire que la modification de l'indice soit identique dans les deux directions considérées. Il est clair que l'on ne peut conclure de cette équation les valeurs des deux inconnues α et α' qu'en y joignant une autre relation qui en soit distincte ; mais on peut emprunter cette relation auxiliaire à plusieurs expériences faites antérieurement sur ce sujet, lesquelles fournissent avec une exactitude qui parait satisfaisante la valeur du rapport $\frac{\alpha}{\alpha'}$, seconde relation qui, jointe à la précédente, suffit pour déterminer les valeurs des deux inconnues α et α'. Voici les données à l'aide desquelles on a pu fixer la valeur du rapport $\frac{\alpha}{\alpha'}$.

En premier lieu nous avons dit que, dans le Mémoire déjà cité de M. Mitscherlich, on trouve les éléments de trois déterminations de la quantité ici désignée par K, c'est-à-dire de la différence $\alpha - \alpha'$:

1° Par des mesures différentielles d'épaisseurs prises, entre une lame parallèle et une lame perpendiculaire à l'axe, au moyen du sphéromètre........................	0,0000321
2° Par les variations de l'angle obtus du rhomboèdre mesurées au goniomètre.....	0,0000326
3° Par les variations de l'angle aigu mesurées aussi au goniomètre..................	0,0000358
Valeur moyenne de $\alpha - \alpha'$...	0,0000335

De plus le même Mémoire renferme une détermination du coefficient α' faite au moyen du sphéromètre, par des mesures différentielles entre le verre et le spath parallèle à l'axe. La valeur qui résulte des données mêmes de l'observation est $\alpha' = -0,00000557$.

Ces nombres résumant toutes les déterminations de M. Mitscherlich (*) conduisent au rapport suivant :

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5,014.$$

Une seconde évaluation de ce même rapport peut être déduite d'observations faites dans de tout autres circonstances pendant le cours de ces recherches. En effet, j'ai obtenu par des mesures comparatives prises au sphéromètre entre le verre et un spath parallèle à l'axe, une valeur de la contraction que ce dernier éprouve par la chaleur dans la direction perpendiculaire à l'axe. Cette valeur est la sui-

(*) Il y a bien encore une autre donnée sur la dilatation du spath d'Islande, mais elle a paru trop incertaine pour être admise dans ces calculs. En effet, Dulong et M. Mitscherlich ont essayé de déterminer la dilatation cubique de ce corps, en en plaçant des fragments dans le mercure d'un thermomètre à poids, et en calculant le changement du volume d'après la quantité de mercure expulsé de l'instrument par la chaleur. La dilatation cubique pour 1° serait d'après ces expériences 0,0000196, tandis que d'après l'ensemble des autres mesures de M. Mitscherlich on trouve seulement 0,0000168, et d'après mes propres expériences seules 0,0000162. Enfin, d'après les valeurs de α et α' adoptées dans le présent Mémoire comme résumant toutes les observations connues (la précédente seule exceptée), le coefficient de dilatation cubique du spath d'Islande pour 1° est 0,00001614.

On peut présumer que le résultat obtenu au moyen du thermomètre à poids a pu être inexact par l'effet de plusieurs causes, telles qu'une différence de nature dans la matière, ou un certain assemblage de cristaux diversement orientés, mais surtout par la présence accidentelle d'une petite quantité d'air, qu'il est toujours si difficile de chasser d'une manière complète d'un instrument de ce genre, principalement lorsqu'il renferme un corps étranger à surface irrégulière. La dilatation de l'air étant 227 fois plus grande que celle du spath, on voit qu'il suffit qu'une quantité très-petite en soit restée adhérente à la surface des cristaux pour avoir donné lieu à un coefficient notablement trop élevé.

vante :

$$\alpha' = -0,00000531.$$

Empruntant d'autre part aux observations de déplacement de franges par la chaleur la valeur de la différence des deux dilatations, que nous en avons déduite ci-dessus :

$$\alpha - \alpha' = 0,0000032123,$$

on obtient avec ces nouveaux éléments une seconde valeur du rapport cherché :

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5,049.$$

Si l'on prend la moyenne entre ces deux valeurs très-voisines, on a, comme résumant toutes les données fournies jusqu'ici par l'expérience sur cette quantité,

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5,03.$$

On voit que la valeur de la dilatation suivant l'axe est très-approximativement égale à 5 fois la valeur de la contraction qui se produit suivant la direction perpendiculaire. On peut aussi remarquer que, si les deux déterminations du rapport ci-dessus s'accordent entre elles d'une manière satisfaisante, il n'en serait pas de même si l'on comparait entre elles les valeurs mêmes des deux coefficients tirées de ces diverses expériences. Ces dernières valeurs, en effet, paraissent affectées d'erreurs proportionnelles qui dépendent probablement des incertitudes dans la mesure des températures, erreurs dont l'influence peut être très-sensible sur la valeur absolue de ces deux quantités sans altérer notablement leur rapport.

Étant en possession du rapport ci-dessus déterminé, si

l'on pose $\rho = 5,03$, on aura

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -\rho;$$

mais on a d'autre part l'équation ci-dessus

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+\lambda\varphi}{2n+\lambda\varphi_1}.$$

De ces deux équations on tire les expressions suivantes des deux inconnues α et α' :

$$\alpha = \frac{\lambda\rho(\varphi-\varphi_1)}{2n(\rho+1)+\lambda(\varphi+\rho\varphi_1)},$$

$$\alpha' = -\frac{\lambda(\varphi-\varphi_1)}{2n(\rho+1)+\lambda(\varphi+\rho\varphi_1)}.$$

Mais le terme $\lambda(\varphi+\rho\varphi_1)$ étant très-petit par rapport au terme $2n(\rho+1)$, ces expressions peuvent être calculées sans erreur sensible sous les formes plus simples :

$$\alpha = \frac{\lambda\rho(\varphi-\varphi_1)}{2n(\rho+1)},$$

$$\alpha' = -\frac{\lambda(\varphi-\varphi_1)}{2n(\rho+1)}.$$

Il n'y a plus qu'à effectuer les calculs numériques, et l'on obtient enfin les valeurs suivantes des deux coefficients de dilatation du spath calcaire pour 1°, valeurs dans lesquelles l'incertitude paraît commencer au troisième chiffre :

Dans la direction de l'axe...	$\alpha = +0,000026796$
Dans la direction perpendiculaire à l'axe..............	$\alpha' = -0,000005327$

Plusieurs des résultats rapportés dans ce travail pourraient conduire à certaines conséquences intéressantes re-

lativement à la constitution intime des corps, par la comparaison des nombres qui mesurent les dilatations dues à la chaleur, avec les nombres qui font connaître la nature et l'intensité des modifications éprouvées par la lumière, dans sa marche à travers les corps échauffés. Mais ces considérations ne pourraient s'appuyer encore que sur un certain nombre de faits trop isolés pour être bien assurés, en sorte qu'il a paru préférable de chercher à étendre ce genre d'étude à plusieurs autres substances transparentes, et particulièrement à plusieurs corps cristallisés doués de la double réfraction, en essayant surtout, comme j'ai l'espoir d'y parvenir, de déterminer avec une grande exactitude l'un des éléments les plus importants de ces recherches, c'est-à-dire les effets de dilatation que chaque substance éprouve sous l'influence de la chaleur.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur les acides organiques; par M. A. Kekulé (1).

IV. — CHLORURE DE FUMARYLE, ANHYDRIDE MALÉIQUE, ACIDE MALÉIQUE.

L'auteur a fait voir, dans un travail antérieur (2), que l'acide fumarique est capable de se combiner directement avec 2 atomes d'hydrogène, ou 2 atomes de brome pour former de l'acide succinique ou de l'acide dibromosuc-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplementband II, p. 85; août 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 366.

cinique. Il a trouvé que l'acide maléique, isomérique avec l'acide fumarique, est converti en ce dernier acide par l'action de l'acide iodhydrique; que par l'action de l'amalgame de sodium il se transforme en acide succinique, et que le brome le convertit en acide dibromosuccinique. Le présent Mémoire a principalement pour objet l'étude de l'action du brome sur le chlorure de fumaryle et l'anhydride maléique.

Chlorure de fumaryle. — On l'a obtenu en distillant 84 grammes d'acide fumarique avec 290 grammes de perchlorure de phosphore. Le produit qui avait passé entre 140 et 170°, a été soumis à l'action d'un courant d'air sec à 120°, pour enlever l'oxychlorure de phosphore. Une seconde distillation a donné un produit passant presque entièrement à 160°.

Le chlorure de fumaryle se combine, par addition directe, avec 2 atomes de brome et forme ainsi du chlorure de dibromosuccinyle :

$$\underbrace{C^4 H^2 O^2, Cl^2}_{\text{Chlorure de fumaryle.}} + Br^2 = \underbrace{C^4 H^2 Br^2 O^2 \cdot Cl^2}_{\text{Chlorure de dibromosuccinyle.}}$$

La combinaison s'accomplit de 140 à 150°. Le produit est identique avec celui que MM. Perkin et Duppa ont obtenu par l'action du brome sur le chlorure de succinyle.

Le chlorure de dibromosuccinyle est un liquide incolore, bouillant de 218 à 220°. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide dibromosuccinique, tout à fait identique avec celui qui dérive directement de l'acide succinique par substitution.

Anhydride maléique. — Ce corps bout à 196°. (M. Pelouze avait indiqué le point d'ébullition 176°.) Il se combine, par addition directe, avec 2 atomes de brome et

forme ainsi un corps qui offre la composition de l'anhydride dibromosuccinique :

$$\underbrace{C^4H^2O^3}_{\text{Anhydride maléique.}} + Br^2 = \underbrace{C^4H^2Br^2O^3}_{\text{Anhydride dibromosuccinique.}}.$$

Cependant il est difficile d'obtenir ce dernier produit à l'état de pureté, car il se décompose par l'action de la chaleur. Lorsqu'on chauffe l'anhydride maléique avec du brome sec pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure au plus, il se produit une petite quantité d'acide bromhydrique, et l'on obtient un liquide jaune qui se prend peu à peu en une masse cristalline. On peut se débarrasser de l'acide bromhydrique adhérent aux cristaux en plaçant ceux-ci pendant longtemps, sous une cloche, avec de la chaux caustique. La poudre cristalline sèche se dissout dans le sulfure de carbone et cristallise par l'évaporation en paillettes incolores.

L'anhydride dibromosuccinique (isodibromosuccinique) fond au-dessous de 100°.

Lorsqu'on la chauffe à 180° dans un tube fermé, il se décompose. Il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme une substance cristalline offrant la composition de l'acide bromomaléïque :

$$C^4H^2Br^2O^3 = HBr + C^4HBrO^3.$$

L'anhydride dibromosuccinique, mise en contact avec de l'eau froide, forme d'abord une masse solide qui se dissout ensuite. La solution donne, par l'évaporation spontanée, un acide cristallisé qui offre la composition de l'acide dibromosuccinique, mais qui diffère de cet acide par ses propriétés.

Ce nouvel acide, qu'on peut nommer *isodibromosucci-*

nique, prend naissance par l'addition de l'eau à l'anhydride. En conséquence, celle-ci doit être envisagée comme l'anhydride isodibromosuccinique :

$$\underbrace{C^4H^2Br^2O^3}_{\text{Anhydride isodibromosuccinique.}} + H^2O = \underbrace{C^4H^4Br^2O^4}_{\text{Acide isodibromosuccinique.}}$$

Lorsque l'anhydride isodibromosuccinique est traitée par l'eau bouillante, ou lorsqu'on évapore, à l'aide de la chaleur, une solution de l'acide isodibromosuccinique, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un acide cristallisable qui offre la composition de l'acide bromomaléique et qu'on peut nommer *isobromomaléique :*

$$\underbrace{C^4H^4Br^2O^4}_{\text{Acide isodibromosuccinique.}} = HBr + \underbrace{C^4H^3BrO^4}_{\text{Acide isobromomaléique.}}$$

Par l'action de l'eau sur l'anhydride isodibromosuccinique il se forme, indépendamment de l'acide isobromomaléique, une petite quantité d'acide dibromosuccinique.

Acide isodibromosuccinique. — Cet acide, qui prend naissance par l'action de l'eau froide sur l'anhydride isodibromosuccinique, forme de grands cristaux parfaitement transparents, beaucoup plus solubles dans l'eau que l'acide dibromosuccinique ordinaire. Il offre avec cet acide un cas d'isomérie remarquable. Les deux acides possèdent non-seulement des propriétés physiques différentes, mais se comportent d'une manière différente dans la plupart de leurs réactions.

L'acide isodibromosuccinique fond à environ 160° et se décompose vers 180° en acide bromhydrique et en acide isobromomaléique. Il éprouve le même dédoublement lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse ou même lorsqu'on

l'évapore au bain-marie. L'acide dibromosuccinique ordinaire n'éprouve aucune décomposition lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Lorsqu'on le chauffe à l'état sec, il se détruit complétement sans fondre.

Une solution d'acide isodibromosuccinique étant soumise à l'ébullition avec de la baryte, il se forme un sel de baryte cristallisable en mamelons, lequel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide isobromomaléique.

Le sel d'argent de l'acide isodibromosuccinique se dédouble exactement comme le sel d'argent de l'acide dibromosuccinique ordinaire. On obtient, indépendamment du bromure d'argent, un liquide acide, lequel, neutralisé par l'ammoniaque, produit dans la solution de chlorure de calcium un précipité blanc cristallin qui possède la composition et les propriétés du tartrate de chaux.

Acide isobromomaléique $Є^4H^3BrΘ^4$. — Pour l'obtenir, on peut chauffer l'acide isodibromosuccinique à 180°, ou faire bouillir sa solution aqueuse. On peut aussi traiter directement l'anhydride dibromosuccinique par l'eau et évaporer la solution à chaud.

L'acide isobromomaléique est très-soluble dans l'eau. La solution concentrée fournit par l'évaporation spontanée de petits prismes groupés en étoiles.

Cet acide possède le même aspect que l'acide bromomaléique ordinaire, qui se forme par le dédoublement de l'acide dibromosuccinique sous l'influence de la baryte (1). Cependant les deux acides se distinguent par leur point de fusion. L'acide bromomaléique ordinaire fond à 125° et se dédouble vers 150° en eau et en une anhydride volatile; l'acide isobromomaléique fond seulement à 160°. D'un autre côté, le bromomaléate d'argent ordinaire est assez stable pour qu'on puisse porter à l'ébullition et faire cristalliser

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 122.

sa solution, tandis que l'isobromomaléate d'argent se décompose avec une grande facilité sous l'influence de l'eau bouillante.

Acide maléique. — Par l'action du brome sur l'acide maléique il se forme de l'acide dibromosuccinique, comme l'auteur l'a montré antérieurement. Il s'est assuré qu'une certaine quantité d'acide isobromosuccinique prend naissance en même temps. Il croit pouvoir admettre que c'est ce dernier acide qui se forme par l'addition directe du brome à l'acide maléique, et que l'acide dibromosuccinique doit son origine à la transformation préalable de l'acide maléique en acide fumarique.

L'auteur a constaté en outre que l'acide maléique se convertit en acide fumarique sous l'influence de l'acide iodhydrique, et qu'il éprouve la même transformation lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique faible.

V. — Acides citraconique et mésaconique, anhydride citraconique.

L'auteur a fait voir antérieurement (1) que l'acide itaconique se combine directement soit avec l'hydrogène, soit avec le brome, pour former de l'acide pyrotartrique ou de l'acide dibromopyrotartrique.

Par le dédoublement du dibromopyrotartrate de soude il a obtenu l'acide aconique (2). Il lui a paru intéressant d'étudier dans la même direction les deux isomères de l'acide itaconique, savoir les acides citraconique et mésaconique.

Acide citraconique. — Lorsqu'on chauffe l'acide citraconique pendant quelque temps avec l'acide iodhydrique concentré, il se sépare un acide peu soluble dans l'eau et

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 117.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 119.

qui, par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, peut être obtenu en petits cristaux possédant tous les caractères de l'acide mésaconique.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'acide citraconique se convertit, comme son isomère, en acide pyrotartrique par l'addition directe de 2 atomes d'hydrogène.

Comme l'acide itaconique, l'acide citraconique peut se combiner directement avec 2 atomes de brome.

Le produit possède la composition de l'acide dibromopyrotartrique, mais il en diffère par ses propriétés. L'auteur nomme ces deux acides bromés acide *itadibromopyrotartrique* et acide *citradibromopyrotartrique*.

La combinaison du brome avec l'acide citraconique s'accomplit à la température ordinaire et avec dégagement de chaleur. Lorsqu'on a ajouté peu d'eau, il se forme un sirop épais qui se convertit peu à peu en un magma de cristaux déliés.

L'acide citradibromopyrotartrique, $C^5H^6Br^2O^4$, est complétement incolore. Il est bien plus soluble dans l'eau que l'acide itadibromopyrotartrique. Il cristallise en mamelons formés par des cristaux microscopiques.

Par la distillation il se dédouble en acide bromhydrique, en eau et en *anhydride monobromocitraconique* :

$$\underbrace{C^5H^6Br^2O^4}_{\text{Acide citradibromopyrotartrique.}} = HBr + \underbrace{C^5H^3BrO^3}_{\text{Anhydride monobromocitraconique.}} + H^2O$$

Ce dédoublement est analogue à celui qu'éprouve l'homologue de l'acide citradibromopyrotartrique, l'acide isodibromosuccinique : seulement, ce dernier acide n'ayant pas été soumis à la distillation, ce n'est pas l'anhydride, mais bien l'acide hydraté qui s'est formé.

L'acide citradibromopyrotartrique se décompose aisé-

ment lorsque sa solution aqueuse est soumise à l'ébullition en présence d'une base. Les produits de décomposition sont complétement différents de ceux de l'acide itadibromopyrotartrique. Un seul atome de brome est éliminé sous forme d'acide bromhydrique, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un acide cristallisable qui possède la composition de l'acide *bromocrotonique:*

$$\underbrace{\mathrm{C^5H^6Br^2O^4}}_{\text{Acide citradibromopyrotartrique.}} = \mathrm{HBr} + \mathrm{CO^2} + \underbrace{\mathrm{C^4H^5BrO^2}}_{\text{Acide bromocrotonique.}}$$

Cette décomposition s'effectue indifféremment en présence de 1 équivalent, de 2 équivalents ou d'un excès de base. Pour l'étudier, l'auteur a préparé le sel de chaux de l'acide citradibromopyrotartrique. On obtient ce sel facilement en neutralisant presque complétement la solution aqueuse de l'acide avec de l'ammoniaque et ajoutant une solution concentrée de chlorure de calcium et puis de l'alcool. Le sel de soude se précipite sous forme d'une poudre cristalline, du sein de solutions concentrées, et en cristaux distincts lorsque les liqueurs sont étendues. Une fois précipité, le sel de chaux est peu soluble dans l'eau. Il renferme $\mathrm{C^5H^4Br^2Ca^2O^4}$.

Lorsqu'on fait bouillir ce sel de chaux avec de l'eau, il se dégage beaucoup d'acide carbonique, et l'on obtient, par le refroidissement de la solution évaporée, des mamelons incolores qui constituent le bromocrotonate de chaux :

$$\mathrm{C^5H^4Br^2Ca^2O^4} = \mathrm{C^4H^4BrCaO^2} + \mathrm{CaBr} + \mathrm{CO^2}.$$

Pour préparer l'acide bromocrotonique, il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique à la solution du sel de chaux. L'acide bromé se sépare à l'état cristallin. On peut se contenter aussi de soumettre à l'ébullition la solution aqueuse de l'acide citradibromopyrotartrique, de neutraliser la so-

lution bouillante par le carbonate de soude et d'ajouter un acide minéral à la solution concentrée. On purifie l'acide bromocrotonique en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

On l'obtient aussi en longues aiguilles plates qui ressemblent à l'acide benzoïque. Il fond à 65°. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante. Lorsqu'on le chauffe avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il fond au-dessous de 50°. La solution saturée à l'ébullition laisse déposer, au-dessus de 50°, l'acide sous forme d'une huile qui cristallise lentement. L'acide bromocrotonique possède une odeur particulière qui rappelle celle de l'acide butyrique et se volatilise sans décomposition.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'acide bromocrotonique se convertit en acide butyrique :

$$\underbrace{\mathrm{C^4H^5BrO^2}}_{\text{Acide bromocrotonique.}} + \mathrm{Na^2} + \mathrm{H^2} = \underbrace{\mathrm{C^4H^7NaO^2}}_{\text{Butyrate de soude.}} + \mathrm{NaBr}$$

Acide mésaconique. — Cet acide se comporte, avec l'acide iodhydrique, l'amalgame de sodium et l'eau, et avec le brome, comme ses deux isomères, les acides itaconique et citraconique.

Lorsqu'on le chauffe à 140° avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, il se sépare de l'iode et il se forme de l'acide pyrotartrique. Le même acide prend naissance lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium sur l'acide mésaconique en présence de l'eau.

Le brome ne réagit pas sur l'acide mésaconique à la température ordinaire; mais lorsqu'on chauffe à environ 60 ou 80°, une addition de brome a lieu et l'on obtient un acide qui possède la composition de l'acide pyrotartrique dibromé. Mais cet acide diffère des deux acides isomériques

auxquels les acides itaconique et citraconique donnent naissance dans la même réaction. L'auteur nomme ce nouvel acide *mésadibromopyrotartrique*. Cet acide est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide citradibromopyrotartrique, mais plus soluble que l'acide itadibromopyrotartrique. Par l'évaporation spontanée de la solution, il se dépose en gros mamelons durs et semi-transparents. Par l'ébullition de ses sels il se dédouble en acide bromhydrique (bromure) et en un acide qui paraît identique avec l'acide bromocrotonique obtenu avec l'acide citradibromopyrotartrique.

Anhydride citraconique. — L'auteur a montré antérieurement que l'anhydride citraconique se convertit par l'action du brome en anhydride monobromocitraconique. Il est porté à croire que la réaction dont il s'agit donne lieu d'abord à une addition de brome et à la formation d'une anhydride dibromopyrotartrique, laquelle se dédouble ensuite en acide bromhydrique et en anhydride bromocitraconique. Cette dernière anhydride se dissout lentement dans l'eau froide, rapidement dans l'eau chaude, en formant de l'acide *monobromocitraconique*; mais, chose singulière, on peut faire cristalliser l'anhydride du sein de l'eau *bouillante*, dont elle se sépare en paillettes brillantes si les solutions sont étendues. Cette circonstance tient à la facilité avec laquelle l'acide monobromocitraconique se dédouble en eau et en anhydride. Celle-ci peut se combiner avec l'eau à une basse température, mais non avec l'eau bouillante.

La déshydratation de l'acide bromocitraconique peut même se faire à la température ordinaire, sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique. Cet acide renferme $\text{G}^5H^5Br\Theta^4$.

Considérations sur quelques cas d'isomérie; par M. A. Kekulé (1).

Les différences que l'on constate entre les propriétés de substances qui offrent la même composition centésimale peuvent être dues à cette circonstance que les molécules de ces substances renferment un nombre différent d'atomes, ou bien à la différence de l'arrangement des atomes dans les molécules renfermant le même nombre d'atomes. Ainsi les exemples d'*isomérie* les plus nombreux trouvent leur explication dans la *polymérie* ou dans la *métamérie.*

Parmi les cas d'*isomérie* dont la cause a échappé jusqu'à présent, il faut citer l'isomérie des acides itaconique, citraconique et mésaconique. L'auteur pense que les faits qui sont indiqués dans le Mémoire précédent peuvent conduire à une conception théorique capable de rendre un compte assez satisfaisant des cas d'isomérie dont il s'agit. En développant ses idées sur ce sujet, il commence par rappeler les faits suivants :

En perdant de l'eau, l'acide malique se convertit en deux acides isomériques, dont la composition est exprimée par la formule

$$\text{Є}^4\text{H}^4\text{Θ}^4.$$

La formule homologue

$$\text{Є}^5\text{H}^6\text{Θ}^4$$

représente la composition de trois acides isomériques que l'on obtient par la décomposition de l'acide citrique. Ainsi on a :

Ac. fumarique	$\text{Є}^4\text{H}^4\text{Θ}^4$	$\text{Є}^5\text{H}^6\text{Θ}^4$	Ac. itaconique.
Ac. maléique .	»	»	Ac. citraconique.
		»	Ac. mésaconique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband II, p. 111.

On doit remarquer d'abord que le premier groupe isomérique ne renferme que *deux* termes, tandis que le second en renferme *trois*. Par cela même il n'est pas facile de décider quels sont les termes qui se correspondent dans les deux séries. On peut regarder positivement l'acide citraconique comme le terme correspondant à l'acide maléique. Les deux corps sont capables de former des anhydrides, lesquelles, en absorbant de l'eau, se convertissent de nouveau dans les acides correspondants.

L'acide itaconique se rapproche à quelques égards de l'acide fumarique. Mais cet acide fumarique représente aussi l'acide mésaconique. Il prend naissance avec l'acide maléique sous les mêmes influences que celles qui déterminent la transformation de l'acide citraconique en acide mésaconique.

Les deux acides isomériques $C^4H^4O^4$ ne se distinguent de l'acide succinique que par 2 atomes d'hydrogène qu'ils renferment en moins. Les trois dérivés isomériques de l'acide citrique offrent la même relation avec l'acide pyrotartrique homologue avec l'acide succinique.

Les acides isomériques $C^4H^4O^4$, ainsi que les acides $C^5H^6O^4$, possèdent la propriété caractéristique de se combiner très-facilement, par addition directe, avec 2 atomes d'hydrogène. Les premiers forment ainsi de l'acide succinique, les autres de l'acide pyrotartrique, et il est particulièrement digne de remarque que les *deux* modifications de l'acide $C^4H^4O^4$ produisent *le même* acide succinique, et que les *trois* modifications de l'acide $C^5H^6O^4$ produisent *le même* acide pyrotartrique.

Les acides appartenant à ces deux séries se combinent aussi directement avec le brome. Mais ici on remarque que chacun des *deux* acides isomériques $C^4H^4O^4$, ainsi que chacun des *trois* acides isomériques $C^5H^6O^4$, donne un acide bromé spécial.

Ainsi :

L'acide fumarique $\mathrm{C^4H^4O^4}$ donne $\mathrm{C^4H^4Br^2O^4}$, l'acide dibromosuccinique ;

L'acide maléique $\mathrm{C^4H^4O^4}$ donne $\mathrm{C^4H^4Br^2O^4}$, l'acide isodibromosuccinique ;

L'acide itaconique $\mathrm{C^5H^6O^4}$ donne $\mathrm{C^5H^6Br^2O^4}$, l'acide itadibromopyrotartrique ;

L'acide citraconique $\mathrm{C^5H^6O^4}$ donne $\mathrm{C^5H^6Br^2O^4}$, l'acide citradibromopyrotartrique ;

L'acide mésaconique $\mathrm{C^5H^6O^4}$ donne $\mathrm{C^5H^6Br^2O^4}$, l'acide mésadibromopyrotartrique.

D'après M. Kekulé, tous ces faits trouvent jusqu'à un certain point leur explication dans les considérations suivantes :

L'acide succinique et son homologue l'acide pyrotartrique peuvent être envisagés comme des molécules « closes », ce qui revient à dire que toutes les unités d'affinité des atomes qui composent la molécule sont saturées par d'autres atomes. Les deux acides renferment 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par des radicaux, parce que ces 2 atomes d'hydrogène ne sont unis au groupe carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. Ces 2 atomes d'hydrogène (typique) peuvent être remplacés facilement par des métaux, parce que, indépendamment des 2 atomes d'oxygène typique, c'est-à-dire d'oxygène uni au carbone par une seule de ses unités d'affinité, il existe encore 2 autres atomes d'oxygène unis au carbone par 2 unités de combinaison, et qui, d'après l'expression typique, appartiennent au radical.

Lorsqu'on met en déduction ces 2 atomes d'hydrogène,

comme le font d'ailleurs les formules typiques

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^4O^2} \\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2},}_{\text{Acide succinique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^5H^6O^2} \\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2},}_{\text{Acide pyrotartrique.}}$$

on voit facilement que dans l'acide succinique il reste encore *quatre* atomes d'hydrogène et qu'il en reste encore *six* dans l'acide pyrotartrique. Cet hydrogène, qui appartient au radical d'après l'expression typique, est directement combiné avec le carbone d'après la théorie de l'atomicité des éléments, de telle sorte que 2 atomes d'hydrogène sont respectivement juxtaposés à chaque atome de carbone.

Qu'on suppose maintenant que dans l'un ou l'autre de ces deux acides normaux 2 atomes d'hydrogène viennent à manquer, on a d'un côté la composition de l'acide fumarique et maléique, de l'autre la formule des acides itaconique, citraconique, mésaconique. Mais comme il existe deux paires de ces atomes d'hydrogène dans l'acide succinique, on peut prévoir l'existence de *deux* acides moins hydrogénés que cet acide, suivant que l'une ou l'autre paire d'atomes d'hydrogène vient à manquer. Pour l'acide pyrotartrique, il existe trois paires d'atomes d'hydrogène, et le même raisonnement conduit à prévoir l'existence de *trois* acides isomériques.

Dans la molécule moins hydrogénée, à la place où manquent 2 atomes d'hydrogène, 2 unités d'affinité du carbone ne sont pas saturées, comme s'il existait une lacune à cette place. Cette circonstance explique la facilité extraordinaire avec laquelle de telles substances se combinent directement soit avec l'hydrogène, soit avec le brome.

Lorsque la lacune dont il s'agit est comblée par de l'hydrogène, tous les atomes de carbone sont combinés avec le même élément dans l'intérieur de la molécule, c'est-à-dire

avec de l'hydrogène, et l'on ne voit aucune raison pour l'existence de différentes modifications des substances normales (saturées) ainsi obtenues. En effet, on ne connaît jusqu'à présent qu'un seul acide succinique et qu'un seul acide pyrotartrique.

Mais lorsqu'on introduit du brome dans la molécule à la place où il manque de l'hydrogène, le carbone est combiné en partie avec de l'hydrogène, en partie avec du brome, et l'on voit facilement qu'il doit exister diverses modifications de tels acides bromés, suivant que le brome se trouve à une place ou à une autre.

Ainsi chaque modification d'un acide moins hydrogéné doit former, en s'unissant au brome, une modification correspondante d'un acide bromé. De plus, on peut prédire que ces acides bromés se convertiront, par substitution inverse, dans le même acide normal.

On comprend que les vues qui viennent d'être exposées sont susceptibles d'une application plus générale.

Transformation du sucre en mannite; par M. E. Linnemann (1).

On sait que les acides malique, fumarique et maléique se transforment en acide succinique, par la fermentation en présence du fromage. Dans cette fermentation, qui est une réduction, l'acide malique perd de l'oxygène, les acides fumarique et maléique absorbent de l'hydrogène, et M. Kekulé a fait voir que cette addition d'hydrogène peut être effectuée directement.

On sait d'un autre côté que la mannite se produit dans la fermentation lactique et visqueuse du sucre; et comme

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 136 (nouvelle série, t. XLVII); juillet 1862.

on remarque entre ce corps et le sucre la même différence qu'entre les acides fumarique et maléique et l'acide succinique, on pouvait espérer réaliser la transformation de la mannite en sucre par une addition directe d'hydrogène :

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. fumarique.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Acide succinique.}},$$

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Sucre.}} + H^2 = \underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{Mannite.}}.$$

L'expérience a réalisé cette prévision. Elle réussit avec le sucre de canne interverti par l'acide sulfurique à la température ordinaire. Dans la solution débarrassée de l'acide sulfurique, concentrée et additionnée d'une petite quantité de potasse, on introduit peu à peu de petites quantités d'amalgame de sodium. L'hydrogène est entièrement absorbé et la liqueur s'échauffe de telle sorte, qu'il est nécessaire de la refroidir. La réaction terminée, on neutralise par l'acide sulfurique, on évapore et on reprend par l'alcool. La solution alcoolique évaporée en consistance sirupeuse laisse peu à peu déposer la mannite en cristaux. Ce corps offre la composition et le point de fusion 165°-166° de la mannite ordinaire. Une solution concentrée de sucre interverti absorbe le brome en quantité notable. Il ne se forme que peu d'acide bromhydrique et il est probable que le brome s'ajoute directement au sucre de manière à former de la mannite dibromée.

Sur une nouvelle série de combinaisons appartenant au groupe des éthers; par MM. A. Lieben et A. Bauer (1).

Voulant remplacer 1 atome d'hydrogène de l'éthyle par

(1) *Sitzungsberichte der k. Academie der Wissenschaften zu Wien*, 10 avril

un radical alcoolique (éthyle ou méthyle), les auteurs ont fait réagir le zinc-éthyle et le zinc-méthyle sur l'éther monochloré,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} \Theta,$$

qu'on obtient facilement, d'après M. Lieben (1), en faisant passer un courant de chlore sec dans de l'éther bien refroidi. On parvient ainsi à substituer un radical alcoolique au chlore qui tient la place de l'hydrogène et à introduire de l'éthyle ou du méthyle dans l'intérieur même du radical éthylique.

1. *Action du zinc-éthyle sur l'éther monochloré.* — Cette action est énergique et il convient de la modérer en employant une solution éthérée de zinc-éthyle qu'on refroidit à — 15° et dans laquelle on introduit goutte à goutte de l'éther monochloré. Chaque goutte produit un sifflement. Si la température est maintenue suffisamment bas, il se dégage à peine du gaz et le produit de la réaction est incolore. Celle-ci est terminée lorsqu'on a employé pour 2 molécules d'éther monochloré 1 molécule de zinc-éthyle ($Zn''Cl^2$), mais il convient d'ajouter un léger excès de ce dernier.

On traite le liquide obtenu par l'eau qui décompose l'excès de zinc-éthyle, et on sépare la couche insoluble dans l'eau. Dans le cas où la quantité d'hydrate de zinc formée par la décomposition de l'excès de zinc-éthyle serait très-considérable, on faciliterait la séparation en traitant le tout par l'acide chlorhydrique faible.

La couche supérieure lavée et séchée a été soumise à la distillation fractionnée ; le point d'ébullition s'est élevé de 35° jusqu'au-dessus de 200°, mais la plus grande partie a

1862 ; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 130 (nouvelle série, t. XLVII).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 647.

passé entre 130° et 150°. Pour purifier ce produit, on l'a chauffé pendant quelque temps au bain-marie avec de la potasse alcoolique, puis on l'a de nouveau précipité par l'eau. Le liquide ayant été distillé une seconde fois, presque tout a passé à 137° et l'on a obtenu un liquide incolore qui a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule

$$\mathrm{C^6H^{13}ClO}.$$

La densité de vapeur de cette substance a été trouvée égale à 4,80 (densité calculée, 4,71). Elle possède une odeur éthérée agréable. Elle est insoluble dans l'eau et se mêle en toutes proportions avec l'alcool et avec l'éther. Son point d'ébullition est situé à 137°; sa densité à 0° est égale à 0,9735.

D'après son mode de formation et sa densité de vapeur, ce corps constitue la combinaison

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4.C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^4.Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$2\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4.Cl}\\ \mathrm{C^2H^4.Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right]+\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Zn''}=\mathrm{Zn''Cl^2}$$
$$+\,2\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4.C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^4.Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right].$$

2. *Action de l'éther monochloré sur le zinc-méthyle.* — En opérant comme il vient d'être indiqué avec une solution éthérée de zinc-méthyle, on obtient un liquide bouillant de 117 à 118° et dont la composition est représentée par la formule

$$\mathrm{C^5H^{11}ClO}=\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4.CH^3}\\ \mathrm{C^2H^4.Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

C'est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique;

miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, possédant une densité de 0,9842 à 0° et une densité de vapeur de 4,36 (densité théorique, 4,23).

On voit qu'en réagissant sur l'éther monochloré le zinc-éthyle et le zinc-méthyle n'enlèvent que la moitié du chlore. On parvient à compléter la réaction et à remplacer la totalité du chlore par de l'éthyle en chauffant le zinc-éthyle avec le corps chloré $\left.\begin{matrix} C^2H^4 . C^2H^5 \\ C^2H^4 . Cl \end{matrix}\right\} \Theta$. On a enfermé les deux corps dans des tubes scellés qu'on a chauffés de 120 à 140°. Il s'est formé du chlorure de zinc et l'on a obtenu un produit, lequel, convenablement purifié, a donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 . C^2H^5 \\ C^2H^4 . C^2H^5 \end{matrix}\right\} \Theta.$$

La formation de ce corps est expliquée par l'équation suivante :

$$2\left[\left.\begin{matrix} C^2H^4 . C^2H^5 \\ C^2H^4 . Cl \end{matrix}\right\} \Theta\right] + Zn'' \left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$$
$$= Zn''Cl^2 + 2\left[\left.\begin{matrix} C^2H^4 . C^2H^5 \\ C^2H^4 . C^2H^5 \end{matrix}\right\} \Theta\right].$$

Les auteurs se proposent de soumettre à une étude attentive le corps intéressant qui prend naissance dans cette réaction.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur le phénomène du regel; par M. James Thomson.

Note lue à la Société Royale de Londres, le 2 mai 1861.

Nous avons résumé dans ces *Annales* l'explication que M. James Thomson a donnée de la plasticité apparente de la glace (1) et la réponse qu'il a faite aux objections de M. Forbes (2). Depuis cette époque M. Faraday a fait connaître de curieuses observations, en apparence tout à fait contraires à cette théorie, et M. James Thomson a cherché a écarter cette nouvelle contradiction.

Voici d'abord les faits observés par M. Faraday :

1° Deux morceaux de glace, taillés de manière que les surfaces par où ils doivent se toucher soient convexes, sont entièrement immergés dans l'eau par l'addition de poids convenables, ou flottent à la surface de l'eau de telle façon que, lorsqu'ils viennent à se toucher, le point de contact soit à une profondeur très-sensible au-dessous de la surface, et qu'entre les deux portions émergées il existe un intervalle assez grand pour rendre négligeable toute influence des actions capillaires. Si l'on amène doucement ces deux morceaux de glace à se toucher, le phénomène du regel se

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 344.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 247.

produit tout comme dans les circonstances où M. James Thomson a allégué l'intervention des forces capillaires, à moins que le mouvement d'où résulte le contact n'ait une composante tangentielle capable de séparer les deux morceaux de glace l'un de l'autre.

2° Si, lorsque les deux morceaux de glace sont devenus adhérents l'un à l'autre, on fait agir d'un seul côté de leur point de contact une force faible, telle que la force de ressort d'une plume, qui tende à les séparer, ils se mettent à rouler l'un sur l'autre sans se séparer. Ce curieux phénomène a reçu de M. Faraday le nom d'*adhérence flexible*. Il se produit surtout lorsque, le contact étant établi depuis peu de temps, les deux fragments de glace ne sont réunis que par un filament solide très-mince. Lorsque le contact a duré un certain temps, l'adhérence devient rigide, et pour reproduire les phénomènes de l'adhérence flexible, il faut appliquer des forces capables de briser la petite colonne de glace formée autour du point de contact. Lorsque la rupture a eu lieu, ce dont l'observateur est averti par un bruit sensible, les deux fragments roulent l'un sur l'autre sans se séparer. Si on substitue aux deux fragments convexes dont il s'agit un fragment à surface plane et un autre à surface conique ou tranchante, les apparences sont plus curieuses encore. Le contact étant établi au sommet du cône ou le long de l'arête du tranchant, il semble que l'un des fragments puisse se déplacer relativement à l'autre comme si leur union avait lieu par l'intermédiaire d'un genou ou d'une charnière.

M. James Thomson ramène, de la manière suivante, ces faits curieux à dépendre de sa théorie :

« Le premier contact des deux morceaux de glace, dit-il, ne peut avoir lieu sans choc et par conséquent sans pression ; si faible que soit la force du choc, la pression résultante doit avoir une très-grande intensité, puisque la surface de contact se réduit presque à un point géométrique,

Cette pression détermine l'union des deux morceaux de glace par une fusion suivie de congélation, ainsi que je l'ai expliqué dans mes précédents Mémoires. Si d'un côté du point de contact on applique des forces qui tendent à produire la séparation, l'isthme de glace déjà formé se comporte comme une barre solide soumise à une tension qui n'agit que d'un seul côté; par conséquent une pression se développe dans les portions de l'isthme les plus éloignées des points où agissent les forces, et cette pression détermine l'union des morceaux de glace du côté où elle s'exerce. D'autre part, il est naturel de supposer que la force de tension tend à maintenir l'isthme à l'état de glace solide, au moins dans son intérieur, quelle que puisse être son influence sur les molécules extérieures de l'isthme, et qu'elle tend aussi à solidifier l'eau qui peut être demeurée liquide dans les pores de la glace tandis que la pression agissait, parce qu'elle diminue la pression hydrostatique et que toute diminution de la pression hydrostatique est accompagnée d'une élévation de la température de congélation de la glace (1). Ainsi ce côté de l'isthme est soustrait à l'empire des conditions d'où résulte la plasticité de la glace et je présume qu'il cesse entièrement d'être plastique. Je crois qu'on n'a jamais observé que la glace fût plastique sous l'in-

---

(1) M. James Thomson fait remarquer dans une note qu'il n'est pas facile de deviner l'effet produit par une tension sur les parties superficielles d'une barre de glace plongée dans l'eau. Les raisonnements de son premier Mémoire ne s'appliquent qu'au cas où la pression est transmise à la glace par l'eau qui l'entoure et doit par conséquent être regardée comme égale en tous sens. C'est pour ce cas seulement qu'on peut regarder l'influence des accroissements ou des diminutions de pression comme établie avec certitude. La question devient bien plus difficile lorsque les forces mécaniques agissant directement sur la glace, l'effet produit n'est pas le même dans tous les sens. Toutefois cette circonstance n'affecte pas la théorie de la plasticité apparente des glaciers, car il est bien évident que les actions mécaniques qui s'exercent sur ces masses ont pour conséquence nécessaire la diminution de volume de certaines parties et que cette diminution est accompagnée d'une tendance à la fusion.

fluence d'une traction, et il y a des raisons théoriques de penser qu'elle doit se montrer très-fragile relativement à cette influence. L'isthme de glace n'ayant ainsi aucune plasticité du côté où il est soumis à l'extension, finit par se briser de ce côté, et la glace nouvellement formée du côté opposé devient un nouveau ligament, qui éprouve à son tour toute la série des modifications précédentes; ainsi se continue le mouvement de soulèvement d'un morceau de glace sur l'autre, sans que l'union cesse d'avoir lieu au point de contact. »

M. James Thomson fait observer en terminant que dans l'expérience de M. Forbes les mêmes conditions à très-peu près se trouvent réalisées que dans l'expérience de M. Faraday. La première explication de cette expérience, uniquement fondée sur les pressions capillaires, doit donc être complétée par les considérations qui précèdent.

Recherches sur l'influence que la température exerce sur la conductibilité électrique des métaux; par MM. Matthiessen et de Bose (1).

Le procédé que MM. Matthiessen et de Bose ont employé pour mesurer les conductibilités électriques des métaux est le procédé dit du *pont électrique*, dont M. Matthiessen s'était déjà servi dans ses précédentes recherches. Les fils métalliques ont été portés à diverses températures dans un bain d'huile, et comme l'huile chaude attaque la plupart des métaux, on les a recouverts d'un vernis à la gomme laque. On s'est assuré par des expériences sur l'or que la présence de ce vernis était sans influence. On s'est également préoc-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXV, p. 353; avril 1862.

cupé de l'influence perturbatrice qui devrait résulter, suivant une assertion de M. Arndtsen, de ce qu'à 100° la conductibilité électrique de l'huile est plus grande qu'à la température ordinaire. Il n'a pas été difficile de montrer que même à 100° cette conductibilité est tellement faible, qu'on ne saurait légitimement lui attribuer aucune influence. Il a suffi en effet d'interposer entre deux plaques de cuivre de 150^{mm} de diamètre une feuille de papier à filtres imbibée d'huile d'olive pour arrêter complétement le courant d'un élément de Bunsen, aussi bien quand les plaques de cuivre ont été portées à 100° que lorsqu'on les a laissées à la température ordinaire.

Le tableau suivant résume les résultats des expériences de MM. Matthiessen et de Bose. Il contient les formules paraboliques par lesquelles sont représentées à une température quelconque t les conductibilités K des divers métaux, la résistance de chaque métal à la température 0° étant supposée dans la formule correspondante égale à 100° :

Argent...... $K = 100 - 0,38287t + 0,0009848t^2$,
Cuivre...... $K = 100 - 0,38701t + 0,0009009t^2$,
Or......... $K = 100 - 0,36745t + 0,0008443t^2$,
Zinc........ $K = 100 - 0,37047t + 0,0008274t^2$,
Cadmium.... $K = 100 - 0,36871t + 0,0007575t^2$,
Étain....... $K = 100 - 0,36029t + 0,0006136t^2$,
Plomb...... $K = 100 - 0,38756t + 0,0009146t^2$,
Arsenic..... $K = 100 - 0,38996t + 0,0008879t^2$,
Antimoine... $K = 100 - 0,39826t + 0,0010364t^2$,
Bismuth..... $K = 100 - 0,35216t + 0,0005728t^2$.

Chacune de ces formules est la moyenne d'un assez grand nombre de formules relatives à divers échantillons d'un même métal. D'ailleurs les expériences donnent pour les conductibilités des divers métaux à la température 0°

les nombres suivants :

Argent (écroui)....	100,00
Cuivre (écroui).....	99,95
Or (écroui)........	77,96
Zinc.............	29,02
Cadmium..........	23,72
Étain.............	12,36
Plomb............	8,32
Arsenic...	4,76
Antimoine.........	4,62
Bismuth......... .	1,25

Des expériences de M. Arndtsen, dont un court résumé a été inséré dans ces *Annales* (1), avaient déjà paru indiquer que la loi du décroissement des conductibilités était la même pour tous les métaux. Le fer seul avait semblé faire exception. Les recherches de MM. Matthiessen et de Bose confirment ce résultat de la manière la plus évidente, car on ne peut manquer d'être frappé du peu de différence qu'il y a entre les coefficients correspondants des diverses formules paraboliques du premier des deux tableaux qui précèdent. Si l'on calcule la loi de décroissement résultant d'une formule où l'on prendrait pour coefficients de t et de t^2 les moyennes de toutes les valeurs observées de ces coefficients, c'est-à-dire de la formule

$$K = 100 - 0,37647\,t + 0,0008340\,t^2,$$

on trouve des nombres qui ne diffèrent des nombres observés que de quantités à peine supérieures aux erreurs inévitables des expériences. Le tableau suivant en fournit la preuve. On y a inscrit pour les divers métaux les conductibilités observées aux températures 0°, 20°, 40°, 60°, 80° et 100°, ainsi que les conductibilités déduites de la formule

(1) 3e série, t. LIV, p. 440.

moyenne, et dans une dernière colonne les plus grandes différences entre les nombres observés et les nombres calculés.

TEMPÉRATURES.	CONDUCTIBILITÉS OBSERVÉES POUR										CONDUCTIBILITÉS calculées par la formule moyenne.	PLUS GRANDES DIFFÉRENCES.
	l'argent.	le cuivre.	l'or.	le zinc.	le cadmium.	l'étain.	le plomb.	l'arsenic.	l'antimoine	le bismuth		
0°......	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00
20°.....	92,74	92,62	92,99	92,92	92,93	93,04	92,62	92,56	92,45	93,18	92,80	0,38
40°......	86,26	85,96	86,65	86,50	86,46	86,51	85,96	85,82	85,73	86,83	86,27	0,56
60°......	80,57	80,01	80,98	80,75	80,60	80,59	80,04	79,80	79,84	80,93	80,41	0,61
80°.....	75,67	74,80	76,01	75,66	75,35	75,10	74,85	74,50	74,77	75,49	75,23	0,78
100°......	71,56	70,31	71,70	71,23	70,70	70,11	70,39	69,88	70,54	70,51	70,69	1,01

On peut donc regarder au moins comme très-probable que *la loi du décroissement des conductibilités électriques sous l'influence de la température est la même pour tous les métaux simples solides et purs*. En tout cas la différence des lois relatives à deux métaux différents n'excède pas la différence

des lois relatives à deux échantillons distincts d'un même métal. C'est ainsi que MM. Matthiessen et de Bose ont trouvé les nombres suivants pour deux fils de cuivre, recuits tous les deux, et pour deux fils de cadmium :

TEMPÉRATURES.	CUIVRE.		CADMIUM.	
	1.	2.	1.	2.
0°.........	100,00	100,00	100,00	100,00
20°.........	92,85	92,41	92,44	93,41
40°.........	86,33	85,62	85,72	87,22
60°.........	80,43	79,63	79,84	81,42
80°.	75,15	74,44	74,79	76,03
100°.........	70,49	70,05	70,60	71,04

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LXVI. (3e Série.)

Pages.

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur les affinités. — De la formation et de la décomposition des éthers.

Pl. II et III. — Essai sur la détente et la compression des gaz sans variation de chaleur.

Pl. IV. — Expériences entreprises pour rechercher s'il y a émission de gaz azote pendant la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles. — Rapport existant entre le volume d'acide décomposé et celui de l'oxygène mis en liberté.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-SIXIÈME.

ERRATUM.

Page 52, tableau XXX, 5e colonne, en tête : *au lieu de* proportion d'acide éthérifié, *lisez* proportion d'acide non éthérifié.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Fig. 14.

Fig. 15.

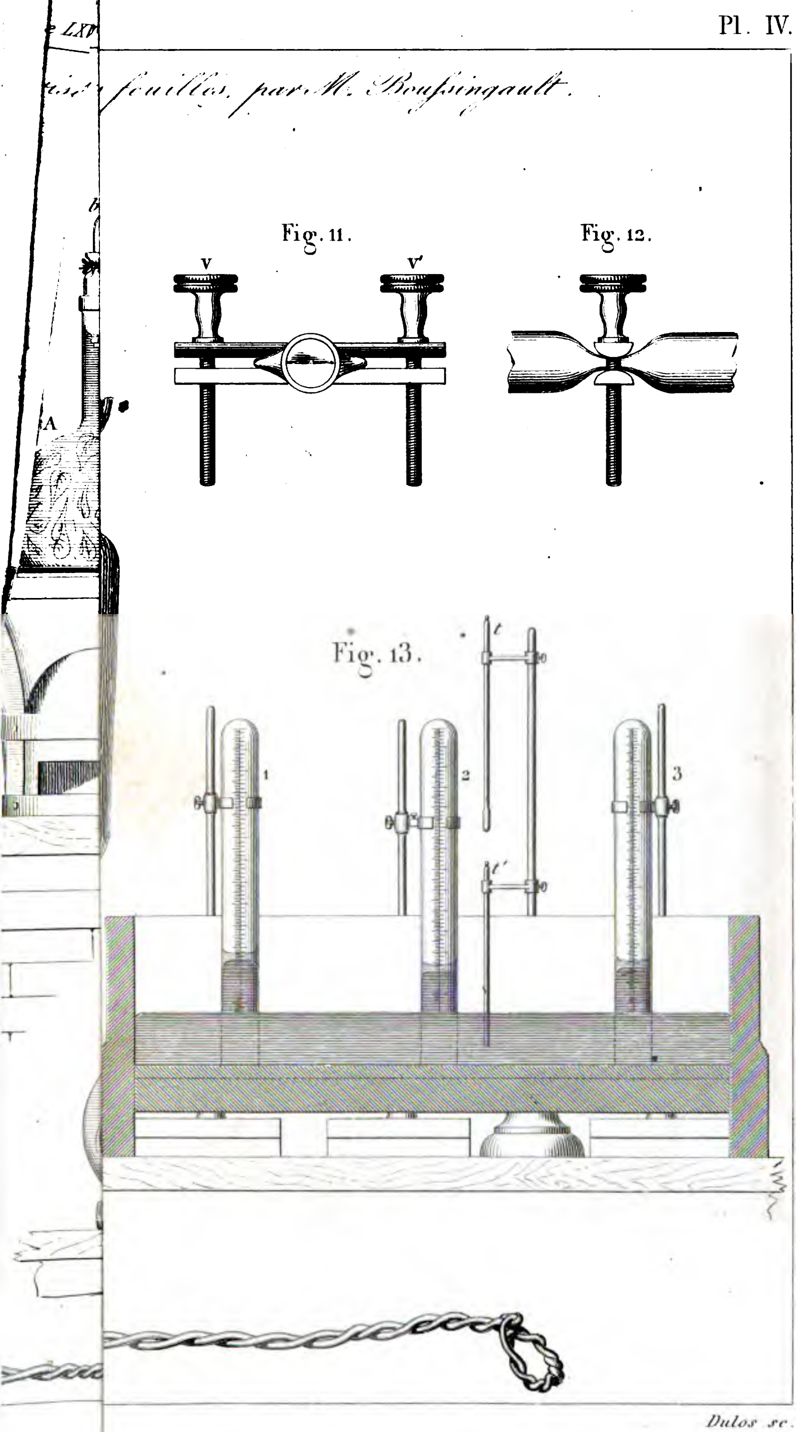
Fig. 12.

Fig. 13.

Dulos sc.

X
XIII
XV Temp. 100° h = 80
III
IX
45 50 55 60 65 70 75 80
XVII
XVIII
XV
IX
X
V h = 150 Or. 272 mmc.
IV h = 150 Or. 545 mmc.
VII h = 300 Or. 272 mmc.
VI h = 300 Or. 545 mmc.
3
7
170 180 190 200 210 220 230 240 250 260

Dulos sc.



Dulos sc.